

<b>(51) Internationale Patentklassifikation 6 :</b> <b>C08G 18/10, 18/75, 18/76, 18/72</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/24486</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 20. Mai 1999 (20.05.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/07094 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 6. November 1998 (06.11.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 49 834.5      11. November 1997 (11.11.97)    DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> HÜBENER, Achim [DE/DE]; Alter Postweg 87, D-21220 Seevetal (DE). HENKE, Günter [DE/DE]; Espenstrasse 34, D-41470 Neuss (DE). BAUER, Andreas [DE/DE]; Nordstrasse 50, D-40477 Düsseldorf (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, PL, RU, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen          Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen          eintreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> POLYURETHANE BINDING AGENTS HAVING A LOW CONTENT OF HIGHLY VOLATILE MONOMERS  <b>(54) Bezeichnung:</b> POLYURETHANBINDEMittel MIT EINEM NIEDRIGEN GEHALT AN LEICHTFLÜCHTIGEN MONOMEREN  <b>(57) Abstract</b>  The invention relates to low viscosity, weak migrating polyurethane binding agents lacking highly volatile monomers which carry isocyanate groups. The invention also relates to a method for producing such polyurethane binding agents and their application for coating, especially for gluing, objects.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Die Erfindung betrifft niedrigviskose, migratarne Polyurethanbindemittel, die arm an leichtflüchtigen, Isocyanatgruppen tragenden Monomeren sind. Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung solcher Polyurethanbindemittel sowie deren Verwendung zur Beschichtung, insbesondere zur Verklebung, von Gegenständen.		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

**Polyurethanbindemittel mit einem niedrigen Gehalt  
an leichtflüchtigen Monomeren**

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polyurethanbindemittel, Verfahren zur Herstellung eines niedrigviskosen, Isocyanatgruppen tragenden Polyurethanbindemittels, das trotz seiner niedrigen Viskosität nur einen geringen Gehalt an leichtflüchtigen Restmonomeren aufweist und im wesentlichen keine Migrante bildet.

15 Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung eines niedrigviskosen, Isocyanatgruppen (NCO-Gruppen) tragenden Polyurethanbindemittels bei der Herstellung von Klebstoffen, insbesondere Ein- und Zweikomponentenklebstoffen, beispielsweise zur Verklebung von bahnförmigen Materialien aus Papier, Kunststoff oder Aluminium, oder Gemischen aus zwei oder mehr davon, Beschichtungen, 20 insbesondere Laken, Dispersionsfarben und Gießharzen sowie Formkörpern.

Polyurethan-Präpolymere mit Isocyanat-Endgruppen sind seit langem bekannt. Sie können mit geeigneten Härtern - meist polyfunktionellen Alkoholen - in einfacher Weise zu hochmolekularen Stoffen kettenverlängert oder vernetzt werden.

25 Polyurethan-Präpolymere haben auf vielen Anwendungsgebieten Bedeutung erlangt, so bei der Herstellung von Klebstoffen, Beschichtungen, Gießharzen und Formkörpern.

Um Polyurethan-Präpolymere mit endständigen Isocyanatgruppen zu erhalten, ist es 30 üblich, polyfunktionelle Alkohole mit einem Überschuß an Polyisocyanaten, in der Regel wenigstens überwiegend Diisocyanate, zur Reaktion zu bringen. Hierbei läßt sich das Molekulargewicht wenigstens näherungsweise über das Verhältnis von OH-Gruppen zu Isocyanatgruppen steuern. Während ein Verhältnis von OH-Gruppen zu Isocyanatgruppen von 1 : 1 oder nahe 1 : 1 zu in der Regel hohen 35 Molekulargewichten führt, wird beispielsweise bei einem Verhältnis von etwa 2 : 1

bei der Verwendung von Diisocyanaten im statistischen Mittel an jede OH-Gruppe ein Diisocyanatmolekül angehängt, so daß es im Verlauf der Reaktion im Idealfall nicht zu Oligomerbildung bzw. Kettenverlängerung kommt.

- 5 In der Praxis lassen sich solche Kettenverlängerungsreaktionen allerdings nicht unterbinden, was dazu führt, daß am Ende der Umsetzung, unabhängig von der Reaktionszeit, eine gewisse Menge der im Überschuß eingesetzten Komponente übrig bleibt. Wird als Überschußkomponente beispielsweise Diisocyanat eingesetzt, so verbleibt ein in der Regel nicht unerheblicher Anteil dieser Komponente aufgrund  
10 des dargestellten Sachverhalts im Reaktionsgemisch.

- Besonders störend wirkt sich ein Gehalt an solchen Substanzen dann aus, wenn es sich um leicht flüchtige Diisocyanate handelt. Die Dämpfe dieser Diisocyanate sind häufig gesundheitsschädlich, und die Anwendung von Produkten mit einem hohen  
15 Gehalt an solchen leichtflüchtigen Diisocyanaten erfordert seitens des Anwenders aufwendige Maßnahmen zum Schutz der das Produkt verarbeitenden Personen, insbesondere aufwendige Maßnahmen zur Reinhaltung der Atemluft.

- Da Schutz- und Reinigungsmaßnahmen in der Regel mit hohen finanziellen  
20 Investitionen oder Kosten verbunden sind, besteht seitens der Anwender ein Bedürfnis nach Produkten, die einen, in Abhängigkeit vom verwendeten Isocyanat, möglichst niedrigen Anteil an leichtflüchtigen Diisocyanaten aufweisen.

- Unter "leichtflüchtig" werden im Rahmen des vorliegenden Textes solche  
25 Substanzen verstanden, die bei etwa 30°C einen Dampfdruck von mehr als etwa 0,0007 mmHg oder einen Siedepunkt von weniger als etwa 190°C (70 mPa) aufweisen.

- Setzt man anstatt der leichtflüchtigen Diisocyanate schwerflüchtige Diisocyanate  
30 ein, insbesondere die weit verbreiteten bicyclischen Diisocyanate, beispielsweise

Diphenylmethandiisocyanate, so erhält man in der Regel Polyurethanbindemittel mit einer Viskosität, die üblicherweise außerhalb des für einfache Verarbeitungsmethoden brauchbaren Bereichs liegt. In diesen Fällen kann die Viskosität der Polyurethan-Präpolymere durch Zugabe geeigneter Lösemittel abgesenkt werden, was aber der meist geforderten Lösemittelfreiheit widerspricht. Eine weitere Möglichkeit zur Absenkung der Viskosität unter Vermeidung von Lösemitteln besteht in der Zugabe eines Überschusses an monomeren Polyisocyanaten, die im Rahmen eines späteren Härtungsvorgangs (nach der Zugabe eines Härters oder durch Härten unter Feuchtigkeitseinfluß) mit in die Beschichtung oder Verklebung eingebaut werden (Reaktivverdünner).

Während sich die Viskosität der Polyurethan-Präpolymeren auf diese Weise tatsächlich absenken läßt, führt die in der Regel unvollständige Umsetzung des Reaktivverdünners häufig zu einem Gehalt der Verklebung bzw. der Beschichtung an freien, monomeren Polyisocyanaten, die beispielsweise innerhalb der Beschichtung oder Verklebung, oder zum Teil auch in die beschichteten oder verklebten Materialien hinein, "wandern" können. Solche Bestandteile einer Beschichtung oder Verklebung werden in Fachkreisen häufig als "Migrate" bezeichnet. Durch Kontakt mit Feuchtigkeit werden die Isocyanatgruppen der Migrate kontinuierlich zu Aminogruppen umgesetzt. Die üblicherweise dadurch entstehenden aromatischen Amine stehen im Verdacht, eine kanzerogene Wirkung zu haben.

Insbesondere im Verpackungsbereich sind Migrate häufig nicht tolerierbar, da eine Wanderung der Migrate durch das Verpackungsmaterial hindurch zu einer Kontamination des verpackten Gutes führen würde und der Verbraucher beim Verbrauch des Gutes zwangsläufig mit den Migraten in Kontakt kommen müßte.

Besonders im Verpackungsbereich, speziell bei Lebensmittelverpackungen, sind solche Migrate daher unerwünscht.

Zur Vermeidung der oben geschilderten Nachteile schlägt die EP-A 0 118 065 vor, Polyurethan-Präpolymere in einem zweistufigen Verfahren herzustellen. Hierbei wird zunächst in einer ersten Stufe ein monocyclisches Diisocyanat mit einem polyfunktionellen Alkohol im Verhältnis OH-Gruppen : Isocyanatgruppen < 1 umgesetzt und anschließend in einem zweiten Schritt ein bicyclisches Diisocyanat mit polyfunktionellen Alkoholen im Verhältnis OH-Gruppen : Isocyanatgruppen < 1 in Anwesenheit des im ersten Schritt hergestellten Präpolymeren zur Reaktion gebracht. In der zweiten Stufe wird dabei ein Verhältnis von OH-Gruppen : Isocyanatgruppen von 0,65 bis 0,8, vorzugsweise 0,7 bis 0,75 vorgeschlagen. Die so erhältlichen Präpolymeren weisen bei hohen Temperaturen (75 °C bzw. 90 °C) immer noch Viskositäten von 2500 mPas bzw. 7150 mPas und 9260 mPas auf.

Die DE-A 34 01 129 betrifft ein Verfahren zur Herstellung gemischter Polyurethan-Präpolymere, bei dem mehrfunktionelle Alkohole zunächst mit der schneller reagierenden Isocyanatgruppe eines asymmetrischen Diisocyanats unter Erhalt der langsamer reagierenden Gruppe umgesetzt werden, und die Umsetzungsprodukte dann mit einem symmetrischen Diisocyanat verbunden werden, dessen gleichreaktive Isocyanatgruppen wiederum schneller reagieren als die langsam reagierenden Gruppen der erstgenannten mehrfunktionellen Isocyanatverbindung. Die beschriebenen Polyurethanpräpolymeren weisen hohe Viskositäten und damit hohe Verarbeitungstemperaturen auf, die ihre Anwendung nur unter solchen Bedingungen zulassen, die hohe Verarbeitungstemperaturen erlauben.

Die EP-A 0 019 120 betrifft ein Verfahren zur Herstellung elastischer, wetterbeständiger Flächengebilde. Hierzu wird ein zweistufiges Verfahren vorgeschlagen, bei dem in einer ersten Stufe Tolylendiisocyanat (TDI) mit mindestens äquimolaren Mengen eines Polyols zur Reaktion gebracht und das erhaltene Reaktionsprodukt anschließend mit Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und einem Polyol umgesetzt wird. Die so erhältlichen Polyurethanbindemittel sollen dazu in der Lage sein, mit Wasser oder mit Luftfeuchtigkeit auszuhärten. Das

beschriebene Verfahren führt zwar zu Produkten mit einer relativ niedrigen Viskosität, der Gehalt an freiem, leichtflüchtigem Diisocyanat (im vorliegenden Fall TDI) ist jedoch immer noch hoch (0,7 Gew.-%) und läßt sich nur dann verringern, wenn zeit- und energieaufwendige Methoden zur Entfernung von überschüssigem, leichtflüchtigem Diisocyanat, beispielsweise eine Dünnschichtdestillation, angewandt werden.

Häufig werden Verbundfolien in Bereichen mit erhöhter Temperatur, beispielsweise bei der Zubereitung von Lebensmitteln, eingesetzt. Bei mit herkömmlichen Klebstoffen ausgestatteten Verbundstoffen kommt es jedoch oft zu Delaminationerscheinungen im Verklebungsbereich, wenn die Folien Temperaturen ausgesetzt werden, wie sie üblicherweise bei der Lebensmittelzubereitung herrschen.

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Polyurethanbindemittel zur Verfügung zu stellen, das eine möglichst geringe Viskosität und einen möglichst geringen Restgehalt von weniger als etwa 1 Gew.-% an leichtflüchtigen Diisocyanaten aufweist, wobei der Restgehalt an leichtflüchtigem Isocyanat im Falle von Toluyldiisocyanat (TDI) bei weniger als etwa 0,1 Gew.-% liegen sollte.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, ein Polyurethanbindemittel zur Verfügung zu stellen, das die Verarbeitung bei einer möglichst geringen Verarbeitungstemperatur erlaubt.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, ein Polyurethanbindemittel zur Verfügung zu stellen, das einen möglichst geringen Anteil an "Migraten" aufweist, d.h., einen möglichst geringen Anteil an monomeren Polyisocyanaten aufweist.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, ein Polyurethanbindemittel zur Verfügung zu stellen, mit dem sich Folienverbunde herstellen lassen, die auch bei hohen Temperaturen keine oder nur eine geringe Delaminationseigung aufweisen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem sich ein Polyurethanbindemittel mit den oben genannten Eigenschaften herstellen läßt.



Gegenstand der Erfindung ist ein Polyurethanbindemittel mit einem niedrigen Gehalt an leichtflüchtigen, Isocyanatgruppen tragenden Monomeren, mindestens enthaltend Komponenten A und B, bei dem

- 5 (a) ein mindestens zwei Isocyanatgruppen tragendes Polyurethan-Präpolymere, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr mindestens zwei Isocyanatgruppen tragenden Polyurethan-Präpolymeren als Komponente A enthalten ist, wobei das zwei Isocyanatgruppen tragende Polyurethan-Präpolymere, oder das Gemisch aus zwei oder mehr Isocyanatgruppen tragenden Polyurethan-Präpolymeren, mindestens zwei unterschiedlich gebundene Arten von Isocyanatgruppen aufweist, wovon mindestens eine Art eine geringere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweist als die andere Art oder die anderen Arten, und
- 10
- 15 (b) ein mindestens difunktionelles Isocyanat, dessen Molekulargewicht geringer ist, als das Molekulargewicht der in Komponente A enthaltenen Polyurethan-Präpolymeren, und dessen Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Verbindungen aufweisen als die in Komponente A enthaltene Art von Isocyanatgruppen mit geringerer Reaktivität, als Komponente B,
- 20

enthalten ist.

Unter "niedrigviskos" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Viskosität (gemessen nach Brookfield) verstanden, die bei 50 °C weniger als 5000 mPas beträgt.

25

Unter dem Begriff "Polyurethanbindemittel" wird im Rahmen des vorliegenden Textes ein Gemisch von jeweils mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisenden Molekülen verstanden, in dem der Anteil an Molekülen mit einem

30

Molekulargewicht von mehr als 500 mindestens etwa 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens etwa 60 Gew.-% oder etwa 70 Gew.-% beträgt.

Als Komponente A wird ein mindestens zwei Isocyanatgruppen tragendes Polyurethan-Präpolymere, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr mindestens zwei Isocyanatgruppen tragenden Polyurethan-Präpolymeren eingesetzt, das vorzugsweise durch die Umsetzung einer Polyolkomponente mit einem mindestens difunktionellen Isocyanat erhältlich ist.

- Unter einem "Polyurethan-Präpolymeren" wird im Rahmen des vorliegenden Textes eine Verbindung verstanden, wie sie sich beispielsweise aus der Umsetzung einer Polyolkomponente mit einem mindestens difunktionellen Isocyanat ergibt. Der Begriff "Polyurethan-Präpolymere" umfaßt damit sowohl Verbindungen mit relativ niedrigem Molekulargewicht, wie sie beispielsweise aus der Umsetzung eines Polyols mit einem Überschuß an Polyisocyanat entstehen, es werden jedoch auch oligomere oder polymere Verbindungen mit umfaßt. Ebenso vom Begriff "Polyurethan-Präpolymere" umschlossen sind Verbindungen, wie sie z.B. aus der Umsetzung eines 3- oder 4-wertigen Polyols mit einem molaren Überschuß an Diisocyanaten, bezogen auf das Polyol, gebildet werden. In diesem Fall trägt ein Molekül der resultierenden Verbindung mehrere Isocyanatgruppen.

Auf Polymere Verbindungen bezogene Molekulargewichtsangaben beziehen sich, soweit nichts anderes angegeben ist, auf das Zahlenmittel des Molekulargewichts ( $M_n$ ).

In der Regel weisen die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzten Polyurethan-Präpolymeren ein Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 15.000, oder etwa 500 bis etwa 10.000, beispielsweise etwa 5.000, insbesondere jedoch etwa 700 bis etwa 2.500 auf.

Das zwei Isocyanatgruppen tragende Polyurethan-Präpolymere, oder das Gemisch aus zwei oder mehr Isocyanatgruppen tragenden Polyurethan-Präpolymeren, weist mindestens zwei unterschiedlich gebundene Arten von Isocyanatgruppen auf, wovon mindestens eine Art eine geringere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweist als die andere Art oder die anderen Arten der Isocyanatgruppen. Isocyanatgruppen mit einer vergleichsweise geringeren Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen (im Vergleich zu mindestens einer anderen im Polyurethanbindemittel vorliegenden Isocyanatgruppe) werden im folgenden Text auch als "weniger reaktive Isocyanatgruppen" bezeichnet, die entsprechende Isocyanatgruppe mit einer höheren Reaktivität gegenüber mit Isocyanatgruppen reaktiven Verbindungen wird auch als "reaktivere Isocyanatgruppe" bezeichnet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist demnach beispielsweise ein difunktionelles Polyurethan-Präpolymere als Komponente A einsetzbar, das zwei unterschiedlich gebundene Isocyanatgruppen aufweist, wobei eine der Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweist als die andere Isocyanatgruppe. Ein solches Polyurethan-Präpolymere ist beispielsweise aus der Umsetzung eines difunktionellen Alkohols mit zwei unterschiedlichen, beispielsweise difunktionellen, Isocyanatgruppen tragenden Verbindungen erhältlich, wobei die Umsetzung so durchgeführt wird, daß im Mittel jedes Molekül des difunktionellen Alkohols mit jeweils einem Molekül der unterschiedlichen Isocyanatgruppen tragenden Verbindungen reagiert.

Es ist ebenso möglich ein tri- oder höherfunktionelles Polyurethan-Präpolymere als Komponente A einzusetzen, wobei ein Molekül des Polyurethan-Präpolymeren beispielsweise eine unterschiedliche Anzahl an weniger reaktiven und reaktiveren Isocyanatgruppen aufweisen kann.

Weiterhin im Rahmen der Erfindung als Komponente A einsetzbar sind Gemische von zwei oder mehr Polyurethan-Präpolymeren. Bei den genannten Gemischen kann es sich um Polyurethan-Präpolymere handeln, bei denen einzelne Moleküle jeweils identisch gebundene Isocyanatgruppen tragen, wobei insgesamt im Gemisch  
5 mindestens eine reaktivere und eine weniger reaktive Isocyanatgruppe vorliegen müssen. Es ist ebenso möglich, daß das Gemisch neben Molekülen, die eine oder mehrere identisch gebundene Isocyanatgruppen tragen, weitere Moleküle enthält, die sowohl eine oder mehrere identisch gebundene Isocyanatgruppen als auch eine oder mehrere verschieden gebundene Isocyanatgruppen tragen.

10

Das erfindungsgemäße Polyurethanbindemittel enthält neben der Komponente A noch ein mindestens difunktionelles Isocyanat, dessen Molekulargewicht geringer ist, als das Molekulargewicht der in Komponente A enthaltenen Polyurethan-Präpolymeren, und dessen Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität gegenüber mit  
15 Isocyanaten reaktiven Verbindungen aufweisen als die in Komponente A enthaltene, weniger reaktive Art von Isocyanatgruppen.

In der Regel weist Komponente B ein Molekulargewicht von bis zu etwa 1000 auf, wobei Molekulargewichte von bis zu etwa 720 oder weniger, beispielsweise etwa  
20 550, 500, 450, 400, oder darunter, bevorzugt sind. Als Komponente B eignen sich beispielsweise niedermolekulare Diisocyanate mit einem Molekulargewicht von bis zu etwa 300 oder die Umsetzungsprodukte di- oder höherfunktioneller Alkohole mit einer mindestens äquimolaren Menge an solchen niedermolekularen Diisocyanaten, bezogen auf die OH-Gruppen des di- oder höherfunktionellen Alkohols. Weiterhin  
25 als Komponente B geeignet, sind beispielsweise die Trimerisierungsprodukte difunktioneller Isocyanate, die Isocyanurate.

Das erfindungsgemäße Polyurethanbindemittel enthält mindestens 5 Gew.-% der Komponente B, bezogen auf das gesamte Polyurethanbindemittel.

30

Das erfindungsgemäße Polyurethanbindemittel weist vorzugsweise einen Gehalt an leichtflüchtigen, Isocyanatgruppen tragenden Monomeren, von weniger als 2 Gew.-% oder weniger als 1 Gew.-% oder bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% auf. Diese Grenzen gelten insbesondere für leicht-flüchtige Isocyanatverbindungen, die nur ein beschränktes Gefährdungspotential für mit ihrer Verarbeitung beschäftigte Personen aufweisen, beispielsweise für Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylendiisocyanat (HDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI) oder Cyclohexandiisocyanat. Bei bestimmten leicht-flüchtigen Isocyanatverbindungen, insbesondere solchen, die ein hohes Gefährdungspotential für mit ihrer Verarbeitung beschäftigte Personen aufweisen, beträgt deren Gehalt im erfindungsgemäßen Polyurethanbindemittel bevorzugt weniger als 0,3 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%. Zu den letztgenannten Isocyanatverbindungen gehört insbesondere Toluylendiisocyanat (TDI). In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das Polyurethanbindemittel einen Gehalt an TDI und HDI von weniger als 0,05 Gew.-% auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann das erfindungsgemäße Polyurethanbindemittel zusätzlich zu den Komponenten A und B als Komponente H ein mindestens trifunktionelles Isocyanat enthalten.

Als mindestens trifunktionelle Isocyanate geeignet sind beispielsweise die Tri- und Oligomerisierungsprodukte der bereits oben erwähnten Polyisocyanate, wie sie unter Bildung von Isocyanuratrings durch geeignete Umsetzung von Polyisocyanaten, vorzugsweise von Diisocyanaten, erhältlich sind. Werden Oligomerisierungsprodukte eingesetzt, so eignen sich insbesondere diejenigen Oligomerisierungsprodukte mit einem Oligomerisierungsgrad von durchschnittlich etwa 3 bis etwa 5.

Zur Herstellung von Trimeren geeignete Isocyanate sind die bereits oben genannten Diisocyanate, wobei die Trimerisierungsprodukte der Isocyanate HDI, MDI oder

IPDI besonders bevorzugt sind.

Ebenfalls zum Einsatz als Komponente H geeignet sind die polymeren Isocyanate, wie sie beispielsweise als Rückstand im Destillationssumpf bei der Destillation von Diisocyanaten anfallen. Besonders geeignet ist hierbei das polymere MDI, wie es bei  
5 der Destillation von MDI aus dem Destillationsrückstand erhältlich ist.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird beispielsweise Desmodur N 3300, Desmodur N 100, das IPDI-trimäre Isocyanurat T 1890  
10 (Hersteller: Bayer AG) oder Triphenylmethantriisocyanat eingesetzt werden.

Die Komponente H wird vorzugsweise in einer Menge von etwa 1 bis etwa 30 Gew.-%, insbesondere zwischen etwa 5 und etwa 25 Gew.-%, beispielsweise etwa 12 bis etwa 20 Gew.-%, eingesetzt.  
15

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Komponente A durch eine mindestens zweistufige Reaktion hergestellt, bei der

(c) in einer ersten Stufe aus einem mindestens difunktionellen Isocyanat  
20 und mindestens einer ersten Polyolkomponente ein Polyurethan-Präpolymere hergestellt wird, wobei das NCO/OH-Verhältnis kleiner als 2 ist und im Polyurethan-Präpolymeren noch freie OH-Gruppen vorliegen,

und

(d) in einer zweiten Stufe ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat  
25 mit dem Polyurethan-Präpolymeren aus der ersten Stufe umgesetzt wird,

wobei die Isocyanatgruppen des in der zweiten Stufe zugesetzten Isocyanats eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Verbindungen aufweisen,  
30 als mindestens der überwiegende Anteil der im Polyurethan-Präpolymeren aus der

ersten Stufe vorliegenden Isocyanatgruppen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das weitere, mindestens difunktionelle Isocyanat im molaren Überschuß, bezogen auf freie OH-Gruppen der Komponente A, zugegeben, wobei der nicht mit OH-Gruppen reagierende Anteil  
5 des weiteren mindestens difunktionellen Isocyanats Komponente B darstellt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird Komponente A durch eine mindestens zweistufige Reaktion hergestellt, bei der

10

(e) in einer ersten Stufe aus einem mindestens difunktionellen Isocyanat und mindestens einer ersten Polyolkomponente ein Polyurethan-Präpolymere hergestellt wird, wobei das NCO/OH-Verhältnis kleiner als 2 ist und im Polyurethan-Präpolymeren noch freie OH-Gruppen vorliegen,

15 und

(f) in einer zweiten Stufe ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat und eine weitere Polyolkomponente mit dem Polyurethan-Präpolymeren aus der ersten Stufe umgesetzt wird,

20 wobei die Isocyanatgruppen des in der zweiten Stufe zugesetzten Isocyanats eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Verbindungen aufweisen, als mindestens der überwiegende Anteil der im Polyurethan-Präpolymeren aus der ersten Stufe vorliegenden Isocyanatgruppen.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das weitere mindestens difunktionelle Isocyanat im molaren Überschuß, bezogen auf freie OH-Gruppen der Komponente A und der weiteren Polyolkomponente, zugegeben, wobei der nicht mit OH-Gruppen reagierende Anteil des weiteren mindestens difunktionellen Isocyanats Komponente B darstellt.

30

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn bei der Herstellung der Komponente A in der zweiten Stufe das Verhältnis OH : NCO etwa 0,001 bis weniger als 1, insbesondere 0,005 bis etwa 0,8 beträgt.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt das Verhältnis OH : NCO in der zweiten Stufe etwa 0,2 bis 0,6

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt in der ersten Stufe das Verhältnis OH : NCO weniger als 1, insbesondere 0,5 bis 0,7, wobei  
10 gegebenenfalls die beschriebenen Verhältnisse für die zweite Stufe ebenfalls eingehalten werden können.

Der Begriff "Polyolkomponente" umfaßt im Rahmen des vorliegenden Textes ein einzelnes Polyol oder ein Gemisch von zwei oder mehr Polyolen, die zur  
15 Herstellung von Polyurethanen herangezogen werden können. Unter einem Polyol wird ein polyfunktioneller Alkohol verstanden, d.h. eine Verbindung mit mehr als einer OH-Gruppe im Molekül.

Als Polyolkomponente zur Herstellung der Komponente A kann eine Vielzahl von  
20 Polyolen eingesetzt werden. Beispielsweise sind dies aliphatische Alkohole mit 2 bis 4 OH-Gruppen pro Molekül. Die OH-Gruppen können sowohl primär als auch sekundär sein. Zu den geeigneten aliphatischen Alkoholen zählen beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Heptandiol-1,7, Octandiol-1,8 und deren höhere Homologen oder Isomeren, wie sie  
25 sich für den Fachmann aus einer schrittweisen Verlängerung der Kohlenwasserstoffkette um jeweils eine CH<sub>2</sub>-Gruppe oder unter Einführung von Verzweigungen in die Kohlenstoffkette ergeben. Ebenfalls geeignet sind höherfunktionelle Alkohole wie beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit sowie oligomere Ether der genannten Substanzen mit sich selbst oder  
30 im Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Ether untereinander.



Weiterhin können als Polyolkomponente zur Herstellung der Komponente A die Umsetzungsprodukte niedermolekularer polyfunktioneller Alkohole mit Alkylenoxiden, sogenannte Polyether, eingesetzt werden. Die Alkylenoxide weisen vorzugsweise 2 bis 4 C-Atome auf. Geeignet sind beispielsweise die Umsetzungsprodukte von Ethylenglykol, Propylenglykol, den isomeren Butandiolen oder Hexandiolen mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, oder Gemischen aus zwei oder mehr davon. Ferner sind auch die Umsetzungsprodukte polyfunktioneller Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolethan oder Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Zuckeralkohole, oder Gemischen aus zwei oder mehr davon, mit den genannten Alkylenoxiden zu Polyetherpolyolen geeignet. Besonders geeignet sind Polyetherpolyole mit einem Molekulargewicht von etwa 100 bis etwa 10.000, vorzugsweise von etwa 200 bis etwa 5.000. Ganz besonders bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von etwa 300 bis etwa 2.500. Ebenfalls als Polyolkomponente zur Herstellung der Komponente A geeignet sind Polyetherpolyole, wie sie beispielsweise aus der Polymerisation von Tetrahydrofuran entstehen.

Die Polyether werden in dem Fachmann bekannter Weise durch Umsetzung der Startverbindung mit einem reaktiven Wasserstoffatom mit Alkylenoxiden, beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid, Tetrahydrofuran oder Epichlorhydrin oder Gemischen aus zwei oder mehr davon, umgesetzt.

Geeignete Startverbindungen sind beispielsweise Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 oder -1,3, Butylenglykol-1,4 oder -1,3 Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, Neopentylglykol, 1,4-Hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-1,2,6, Butantriol-1,2,4 Trimethylolethan, Pentaerythrit, Mannitol, Sorbitol, Methylglykoside, Zucker, Phenol, Isononylphenol, Resorcin, Hydrochinon, 1,2,2- oder 1,1,2-Tris-(hydroxyphenyl)-ethan, Ammoniak, Methylamin, Ethylendiamin, Tetra- oder Hexamethylenamin, Triethanolamin,

Anilin, Phenylendiamin, 2,4- und 2,6-Diaminotoluol und Polyphenylpolymethylenpolyamine, wie sie sich durch Anilin-Formaldehydkondensation erhalten lassen, oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

5

Ebenfalls zum Einsatz als Polyolkomponente geeignet sind Polyether, die durch Vinylpolymere modifiziert wurden. Derartige Produkte sind beispielsweise erhältlich, indem Styrol- oder Acrylnitril, oder deren Gemisch, in der Gegenwart von Polyethern polymerisiert werden.

10

Ebenfalls als Polyolkomponente für die Herstellung von Komponente A geeignet, sind Polyesterpolyole mit einem Molekulargewicht von etwa 200 bis etwa 10.000. So können beispielsweise Polyesterpolyole verwendet werden, die durch Umsetzung von niedermolekularen Alkoholen, insbesondere von Ethylenglykol, Diethylenglykol, Neopentylglykol, Hexandiol, Butandiol, Propylenglykol, Glycerin oder Trimethylolpropan mit Caprolacton entstehen. Ebenfalls als polyfunktionelle Alkohole zur Herstellung von Polyesterpolyolen geeignet sind 1,4-Hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Butantriol-1,2,4, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykol.

Weitere geeignete Polyesterpolyole sind durch Polykondensation herstellbar. So können difunktionelle und/oder trifunktionelle Alkohole mit einem Unterschluß an Dicarbonsäuren und/oder Tricarbonsäuren, oder deren reaktiven Derivaten, zu Polyesterpolyolen kondensiert werden. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure und ihre höhere Homologen mit bis zu 16 C-Atomen, ferner ungesättigte Dicarbonsäuren wie Maleinsäure oder Fumarsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren, insbesondere die isomeren Phthalsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure. Als Tricarbonsäuren sind beispielsweise Zitronensäure oder Trimellithsäure geeignet. Im Rahmen der

Erfindung besonders geeignet sind Polyesterpolyole aus mindestens einer der genannten Dicarbonsäuren und Glycerin, welche einen Restgehalt an OH-Gruppen aufweisen. Besonders geeignete Alkohole sind Hexandiol, Ethylenglycol, Diethylenglycol oder Neopentylglycol oder Gemische aus zwei oder mehr davon.  
5 Besonders geeignete Säuren sind Isophthalsäure oder Adipinsäure oder deren Gemisch.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt als Polyolkomponente zur Herstellung der Komponente A eingesetzte Polyole sind beispielsweise  
10 Dipropylenglykol und/oder Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von etwa 400 bis etwa 2500, sowie Polyesterpolyole, bevorzugt Polyesterpolyole erhältlich durch Polykondensation von Hexandiol, Ethylenglycol, Diethylenglycol oder Neopentylglycol oder Gemischen aus zwei oder mehr davon und Isophthalsäure oder Adipinsäure, oder deren Gemische.

15 Polyesterpolyole mit hohem Molekulargewicht umfassen beispielsweise die Umsetzungsprodukte von polyfunktionellen, vorzugsweise difunktionellen Alkoholen (gegebenenfalls zusammen mit geringen Mengen an trifunktionellen Alkoholen) und polyfunktionellen, vorzugsweise difunktionellen Carbonsäuren.  
20 Anstatt freier Polycarbonsäuren können (wenn möglich) auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester mit Alkoholen mit vorzugsweise 1 bis 3 C-Atomen eingesetzt werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch oder beides sein. Sie können gegebenenfalls substituiert sein, beispielsweise durch  
25 Alkylgruppen, Alkenylgruppen, Ethergruppen oder Halogene. Als Polycarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid,  
30 Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Dimerfett-

säure oder Trimerfettsäure oder Gemische aus zwei oder mehr davon geeignet. Gegebenenfalls können untergeordnete Mengen an monofunktionellen Fettsäuren im Reaktionsgemisch vorhanden sein.

- 5 Die Polyester können gegebenenfalls einen geringen Anteil an Carboxylendgruppen aufweisen. Aus Lactonen, beispielsweise  $\epsilon$ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise  $\omega$ -Hydroxycapronsäure, erhältliche Polyester, können ebenfalls eingesetzt werden.
- 10 Ebenfalls als Polyolkomponente geeignet sind Polyacetale. Unter Polyacetalen werden Verbindungen verstanden, wie sie aus Glykolen, beispielsweise Diethylenglykol oder Hexandiol oder deren Gemisch mit Formaldehyd erhältlich sind. Im Rahmen der Erfindung einsetzbare Polyacetale können ebenfalls durch die Polymerisation cyclischer Acetale erhalten werden.
- 15 Weiterhin als Polyole zur Herstellung der Komponenten A und B geeignet sind Polycarbonate. Polycarbonate können beispielsweise durch die Reaktion von Diolen, wie Propylenglykol, Butandiol-1,4 oder Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetraethylenglykol oder Gemischen aus zwei oder mehr davon
- 20 mit Diarylcarbonaten, beispielsweise Diphenylcarbonat, oder Phosgen, erhalten werden.
- Ebenfalls als Polyolkomponente zur Herstellung der Komponenten A geeignet, sind OH-Gruppen tragende Polyacrylate. Diese Polyacrylate sind beispielsweise
- 25 erhältlich durch die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, die eine OH-Gruppe tragen. Solche Monomeren sind beispielsweise durch die Veresterung von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und difunktionellen Alkoholen, wobei der Alkohol in der Regel in einem leichten Überschuß vorliegt, erhältlich. Hierzu geeignete ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren sind
- 30 beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure oder Maleinsäure.

Entsprechende OH-Gruppen tragende Ester sind beispielsweise 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat oder 3-Hydroxypropylmethacrylat oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

5

Zur Herstellung der Komponenten A wird die entsprechende Polyolkomponente jeweils mit einem mindestens difunktionellen Isocyanat umgesetzt. Als mindestens difunktionelles Isocyanat kommt sowohl zur Herstellung der Komponente A grundsätzlich jedes Isocyanat mit mindestens zwei Isocyanatgruppen in Frage, in der  
10 Regel sind jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verbindungen mit zwei bis vier Isocyanatgruppen, insbesondere mit zwei Isocyanatgruppen, bevorzugt.

15

Nachfolgend werden mindestens difunktionelle Isocyanate beschrieben, die als das mindestens difunktionelle Isocyanat zur Herstellung der Komponenten A geeignet sind.

20

Beispielsweise sind dies: Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie Gemische aus zwei oder mehr davon, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat, Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-2,2'-di-isocyanat oder Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat oder Gemische aus zwei oder mehr der genannten Diisocyanate.

25

Ebenso im Sinne der vorliegenden Erfindung als Isocyanate zur Herstellung der Komponente A geeignet sind drei- oder höherwertige Isocyanate, wie sie beispielsweise durch Oligomerisierung von Diisocyanaten erhältlich sind. Beispiele für solche drei- und höherwertigen Polyisocyanate sind die Triisocyanurate von HDI  
30 oder IPDI oder deren Gemische oder deren gemischte Triisocyanurate.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden zur Herstellung der Komponente A Diisocyanate eingesetzt, die zwei Isocyanatgruppen mit unterschiedlicher Reaktivität aufweisen. Beispiele für solche Diisocyanate sind 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) und Isophorondiisocyanat (IPDI). Bei solchen nicht symmetrischen Diisocyanaten reagiert in der Regel eine Isocyanatgruppe deutlich schneller mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, beispielsweise OH-Gruppen, während die verbleibende Isocyanatgruppe vergleichsweise reaktionsträge ist. In einer bevorzugten Ausführungsform wird daher zur Herstellung der Komponente A ein monocyclisches, nicht- symmetrisches Diisocyanat eingesetzt, das über zwei Isocyanatgruppen der beschriebenen, unterschiedlichen Reaktivität verfügt.

Besonders bevorzugt ist zur Herstellung der Komponente A der Einsatz von 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) oder einem Gemisch der beiden Isomeren, insbesondere jedoch der Einsatz von reinem 2,4-TDI.

Die Herstellung der Komponente B erfolgt unter Verwendung eines mindestens difunktionellen Isocyanats, das gewährleistet, daß zumindest der Überwiegende Anteil der nach Abschluß der Umsetzung mit der Polyolkomponente verbleibenden Isocyanatgruppen der Komponente B reaktiver ist als der überwiegende Anteil der in Komponente A vorliegenden Isocyanatgruppen. Vorzugsweise werden zur Herstellung der Komponente B difunktionelle Isocyanate eingesetzt, deren Isocyanatgruppen eine weitgehend identische Reaktivität aufweisen. Insbesondere sind dies die symmetrischen Isocyanate, wobei die symmetrischen, aromatischen difunktionellen Isocyanate bevorzugt sind. Ganz besonders bevorzugt zur Herstellung der Komponente B sind die bicyclischen, aromatischen, symmetrischen Diisocyanate der Diphenylmethanreihe, insbesondere MDI.

Ein Polyurethanbindemittel mit den erfindungsgemäßen Vorteilen kann prinzipiell

auf beliebige Weise hergestellt werden. Als besonders vorteilhaft haben sich jedoch zwei Verfahren erwiesen, die nachfolgend beschrieben werden.

Es ist beispielsweise möglich, das Polyurethanbindemittel direkt durch die  
5 Herstellung der Komponente A, mit einer nachträglichen Zugabe der Komponente B zu erzeugen.

Es ist jedoch ebenfalls möglich, die als Komponente B gewünschte Verbindung schon bei der Herstellung der Komponente A einzusetzen und in einem solchen  
10 Überschuß zuzugeben, daß der gewünschte Endgehalt an Komponente B erreicht wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines niedrigviskosen, Isocyanatgruppen tragenden Polyurethanbindemittels, umfassend  
15 mindestens zwei Stufen, bei dem

(g) in einer ersten Stufe aus einem mindestens difunktionellen Isocyanat und mindestens einer Polyolkomponente ein Polyurethan-Präpolymere hergestellt wird

20 und

(h) in einer zweiten Stufe ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat, oder ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat und eine weitere Polyolkomponente, in Gegenwart des Polyurethan-Präpolymeren umgesetzt wird,

25

wobei der überwiegende Anteil der nach Abschluß der ersten Stufe vorliegenden Isocyanatgruppen eine geringere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen, insbesondere gegenüber OH-Gruppen, aufweist als die Isocyanatgruppen des in der zweiten Stufe zugesetzten mindestens difunktionellen Isocyanats und in  
30 der zweiten Stufe das Verhältnis OH : NCO etwa 0,2 bis etwa 0,6 beträgt.

Als eine weitere Polyolkomponente können prinzipiell alle schon im Rahmen dieses Textes genannten Polyolkomponente eingesetzt werden.

- 5 Es ist vorteilhaft, wenn in der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens das Verhältnis OH : NCO weniger als 1 beträgt. Das Verhältnis von OH-Gruppen zu Isocyanatgruppen beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform in der ersten Stufe etwa 0,4 bis etwa 0,7, insbesondere mehr als 0,5 bis etwa 0,7.
- 10 Die Umsetzung einer Polyolkomponente mit dem mindestens difunktionellen Isocyanat in einer ersten Stufe kann in jeder dem Fachmann bekannten Weise nach den allgemeinen Regeln der Polyurethanherstellung erfolgen. Die Umsetzung kann beispielsweise in Gegenwart von Lösemitteln erfolgen. Als Lösemittel sind grundsätzlich alle üblicherweise in der Polyurethanchemie benutzten Lösemittel
- 15 verwendbar, insbesondere Ester, Ketone, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Alkane, Alkene und aromatische Kohlenwasserstoffe. Beispiele für solche Lösemittel sind Methylenchlorid, Trichlorethylen, Toluol, Xylol, Butylacetat, Amylacetat, Isobutylacetat, Methylisobutylketon, Methoxybutylacetat, Cyclohexan, Cyclohexanon, Dichlorbenzol, Diethylketon, Di-isobutylketon, Dioxan, Ethylacetat,
- 20 Ethylenglykolmonobutyletheracetat, Ethylenglykolmonoethylacetat, 2-Ethylhexylacetat, Glykoldiacetat, Heptan, Hexan, Isobutylacetat, Isooctan, Isopropylacetat, Methylethylketon, Tetrahydrofuran oder Tetrachlorethylen oder Mischungen aus zwei oder mehr der genannten Lösemittel.
- 25 Wenn die Reaktionskomponenten selbst flüssig sind oder wenigstens eine oder mehrere der Reaktionskomponenten eine Lösung oder Dispersion weiterer, nicht ausreichend flüssiger Reaktionskomponenten bilden, so kann auf den Einsatz von Lösemitteln ganz verzichtet werden. Eine solche lösemittelfreie Reaktion ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt.



Zur Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Polyol, gegebenenfalls zusammen mit einem geeigneten Lösemittel, in einem geeigneten Gefäß vorgelegt und gemischt. Anschließend erfolgt unter Fortführung des Mischens die Zugabe des mindestens difunktionellen Isocyanats. Zur  
5 Beschleunigung der Reaktion wird üblicherweise die Temperatur erhöht. In der Regel wird auf etwa 40 bis etwa 80°C temperiert. Die einsetzende, exotherme Reaktion sorgt anschließend für ein Ansteigen der Temperatur. Die Temperatur des Ansatzes wird bei etwa 70 bis etwa 110°C beispielsweise bei etwa 85 bis 95°C oder insbesondere bei etwa 75 bis etwa 85°C gehalten, gegebenenfalls erfolgt die  
10 Einstellung der Temperatur durch geeignete äußere Maßnahmen, beispielsweise Heizen oder Kühlen.

Gegebenenfalls können zur Beschleunigung der Reaktion in der Polyurethanchemie übliche Katalysatoren zum Reaktionsgemisch zugesetzt werden. Bevorzugt ist die  
15 Zugabe von Dibutylzinndilaurat oder Diazabicyclooctan (DABCO). Wenn ein Katalysatoreinsatz gewünscht ist, wird der Katalysator in der Regel in eine Menge von etwa 0,005 Gew.-% oder etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 0,2 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Ansatz, dem Reaktionsgemisch zugegeben.

20 Die Reaktionsdauer für die erste Stufe hängt von der eingesetzten Polyolkomponente, vom eingesetzten mindestens difunktionellen Isocyanat, von der Reaktionstemperatur sowie vom gegebenenfalls vorhandenen Katalysator ab. Üblicherweise beträgt die Gesamtreaktionsdauer etwa 30 Minuten bis etwa 20 Stunden.

25 Vorzugsweise wird als das mindestens difunktionelle Isocyanat in der ersten Stufe Isophorondiisocyanat (IPDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), hydriertes Diphenylmethandiisocyanat (MDI<sub>H12</sub>) oder Toluylendiisocyanat (TDI) oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt.

30 Zur Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im

Gemisch mit der in der ersten Stufe erhaltenen Komponente A mindestens ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat mit einer weiteren Polyolkomponente umgesetzt. Als Bestandteil der weiteren Polyolkomponente kann dabei jedes Polyol aus der Gruppe der im Laufe dieses Textes oben stehend aufgezählten Polyole oder  
5 ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, eingesetzt werden. Vorzugsweise wird jedoch im Rahmen der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens als Polyolkomponente ein Polypropylenglycol mit einem Molekulargewicht von etwa 400 bis etwa 2500, oder ein Polyesterpolyol mit mindestens einem hohen, insbesondere einem überwiegenden Anteil an aliphatischen Dicarbonsäuren, oder  
10 ein Gemisch dieser Polyole eingesetzt.

Als mindestens difunktionelles Isocyanat wird in der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens mindestens ein Polyisocyanat eingesetzt, dessen Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität aufweisen als die Mehrzahl der sich im  
15 Präpolymeren befindlichen Isocyanatgruppen. Das heißt, es können im Präpolymeren durchaus noch reaktive Isocyanatgruppen vorliegen, die vom ursprünglich zur Herstellung des Präpolymeren A eingesetzten mindestens difunktionellen Isocyanat stammen, erfindungswesentlich ist in diesem Zusammenhang lediglich, daß der überwiegende Anteil der im Präpolymeren A  
20 befindlichen Isocyanatgruppen eine geringere Reaktivität aufweist als die Isocyanatgruppen des weiteren mindestens difunktionellen Isocyanats, das in der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens zugegeben wird.

Als das weitere mindestens difunktionelle Isocyanat wird vorzugsweise ein  
25 bicyclisches, aromatisches, symmetrisches Diisocyanat eingesetzt. Zu den bicyclischen Isocyanaten gehören beispielsweise die Diisocyanate der Diphenylmethan-Reihe, insbesondere das 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat. Unter den genannten Diisocyanaten ist der Einsatz von Diphenylmethandiisocyanat,  
30 insbesondere 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, als das weitere mindestens

difunktionelle Isocyanat im Rahmen der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders bevorzugt.

Das weitere mindestens difunktionelle Isocyanat wird in der zweiten Stufe in einer Menge von etwa 5 bis etwa 95 Gew.-%, vorzugsweise etwa 20 bis etwa 95 Gew.-% und insbesondere in einer Menge von etwa 40 bis etwa 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Polyisocyanate in allen Stufen des erfindungsgemäßen Verfahrens, eingesetzt.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt in der zweiten Stufe das Verhältnis OH : NCO etwa 0,2 bis etwa 0,6, insbesondere bis etwa 0,5. Hierunter ist das Verhältnis OH : NCO der in der zweiten Stufe zugesetzten Komponenten zu verstehen, aus dem Präpolymeren A stammende Isocyanatgruppen bleiben hier unberücksichtigt.

15 Ein Polyurethanbindemittel mit den erfindungsgemäßen Vorteilen läßt sich jedoch ebenso durch Mischen einzelner Komponenten C, D und E herstellen.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines niedrigviskosen, Isocyanatgruppen tragenden Polyurethanbindemittels mit einem niedrigen Gehalt an leichtflüchtigen, Isocyanatgruppen tragenden Monomeren, umfassend das Mischen von drei Komponenten C, D und E, bei dem

- 25 (i) als Komponente C ein Isocyanatgruppen tragendes Polyurethan-Präpolymere, erhältlich durch Umsetzung einer Polyolkomponente mit einem mindestens difunktionellen Isocyanat,
  - (j) als Komponente D ein weiteres Isocyanatgruppen tragendes Polyurethan-Präpolymere, erhältlich durch Umsetzung einer Polyolkomponente mit einem weiteren mindestens difunktionellen Isocyanat, dessen Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität gegenüber
- 30

mit Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweisen als die Isocyanatgruppen der Komponente C

und

- 5 (g) als Komponente E ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat, dessen Molekulargewicht geringer ist als das der Komponenten C und D, und dessen Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweisen als die Isocyanatgruppen der Komponente C,

- 10 eingesetzt wird, wobei die Menge der Komponente E so bemessen wird, daß nach Abschluß des Mischungsvorgangs und nach Beendigung aller zwischen den Komponenten C, D und E gegebenenfalls ablaufenden Reaktionen mindestens 5 Gew.-%, insbesondere mindestens 10 Gew.-% an Komponente E im Polyurethanbindemittel vorliegen.

- 15 Die erfindungsgemäßen Polyurethanbindemittel und die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethanbindemittel weisen vorzugsweise eine Viskosität von weniger als 5000 mPas (gemessen mit Brookfield RT DVII (Thermosell), Spindel 27, 20 U/min, 50°C) auf.

- 20 Unter "allen zwischen den Komponenten C, D und E gegebenenfalls ablaufenden Reaktionen" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Reaktionen von Isocyanatgruppen mit funktionellen Gruppen verstanden, die gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisen. Insbesondere, wenn beispielsweise die
- 25 Komponenten C oder D, oder C und D, noch freie OH-Gruppen aufweisen, führt die Zugabe der Komponente E in der Regel zu einer Reaktion der Isocyanatgruppen der Komponente E mit den freien OH-Gruppen. Daraus resultiert eine Verminderung des Gehalts an Komponente E. Demnach muß, wenn Reaktionen zu erwarten sind, die zu einer Verminderung des Anteils an Komponente E führen können, die
- 30 Komponente E in einer solchen Menge zugegeben werden, daß nach Anschluß aller

dieser Reaktionen die geforderte Mindestmenge an Komponente E im Polyurethanbindemittel vorliegt.

Als Polyolkomponente zur Herstellung der Komponenten C und D im Rahmen der erfindungsgemäßen Verfahrens können alle oben beschriebenen Polyole und Gemische aus zwei oder mehr der genannten Polyole, eingesetzt werden. Insbesondere die Polyolkomponenten, die zur Herstellung der Komponente A im Rahmen dieses Textes als besonders geeignet genannt wurden, werden vorzugsweise auch im Rahmen der erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt.

10

Für das als Komponente E einzusetzende, mindestens difunktionelles Isocyanat, dessen Molekulargewicht geringer ist als das der Komponenten C und D, und dessen Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität aufweisen als die Isocyanatgruppen der Komponente C, gelten die Ausführungen zur Komponente B analog.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann im Anschluß an die bereits beschriebenen beiden Stufen noch ein weiteres, mindestens trifunktionelles Isocyanat als Komponente H zugegeben werden. Als mindestens trifunktionelle Isocyanate geeignet sind die bereits weiter oben beschriebenen Polyisocyanate mit mindestens drei NCO-Gruppen bzw. die Tri- und Polymerisierungsprodukte der oben angegebenen difunktionellen Isocyanate.

20

Das erfindungsgemäße Polyurethanbindemittel und die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethanbindemittel zeichnen sich insbesondere dadurch aus, daß sie einen äußerst geringen Gehalt an leichtflüchtigen, Isocyanatgruppen tragenden Monomeren aufweisen, der weniger als 2 Gew.-%, oder weniger als 1 Gew.-%, weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere weniger als etwa 0,1 Gew.-% beträgt. Es ist dabei besonders hervorzuheben, daß das erfindungsgemäße Verfahren ohne separate Verfahrensschritte zur Entfernung leicht-flüchtiger Diisocyanatkomponenten ausk. mmt.

30

Ein weiterer Vorteil der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanbindemittel liegt darin begründet, daß sie eine Viskosität aufweisen, die in einem zur Verarbeitung sehr günstigen Bereich liegt. Die Viskosität der nach dem  
5 erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanbindemittel beträgt insbesondere weniger als 5000 mPas (gemessen mit Brookfield RT DVII (Thermosell), Spindel 27, 20 U/min, 50°C).

Die erfindungsgemäßen Polyurethanbindemittel eignen sich in Substanz oder als  
10 Lösung in organischen Lösemitteln, beispielsweise in Lösemitteln wie sie vorstehend beschrieben wurden, zum Beschichten von Gegenständen, insbesondere zum Verkleben von Gegenständen.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen  
15 Polyurethanbindemittels oder eines Polyurethanbindemittels, das nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde, bei der Herstellung von Klebstoffen, insbesondere Ein- und Zweikomponentenklebstoffen, Beschichtungen, insbesondere Lacken, Dispersionsfarben und Gießharzen sowie Formkörpern, sowie zur Beschichtung und insbesondere Verklebung von Gegenständen, insbesondere  
20 zur Verklebung von Folien und zur Herstellung von Folienverbundwerkstoffen.

Das erfindungsgemäße Polyurethanbindemittel bzw. das nach einem der erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Polyurethanbindemittel wird insbesondere zur Verkleben von Kunststoffen und besonders bevorzugt zum  
25 Kaschieren von Kunststofffolien, von mit Metall oder mit Metalloxiden bedampften Kunststofffolien, sowie von Metallfolien, insbesondere von Aluminiumfolien, eingesetzt.

Die Aushärtung, d.h. die Vernetzung der einzelnen Polyurethanbindemittelmoleküle  
30 über die freien Isocyanatgruppen, kann ohne Zugabe von Härter lediglich durch

Luftfeuchtigkeit bewirkt werden. Es ist jedoch bevorzugt, wenn als Härter polyfunktionelle Vernetzer, beispielsweise Amine oder insbesondere polyfunktionelle Alkohole, zugegeben werden (Zwei-Komponenten-Systeme).

- 5 Mit den erfindungsgemäß hergestellten Produkten hergestellte Folienverbunde zeigen hohe Verarbeitungssicherheit beim Heißsiegeln. Dies ist auf den verminderten Anteil migrationsfähiger, niedermolekularer Produkte in den Polyurethanbindemitteln zurückzuführen. Eine vorteilhafte Verarbeitungstemperatur für die erfindungsgemäß hergestellten Klebstoffe liegt bei derartigen Verfahren  
10 zwischen etwa 30 und etwa 90°C.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Klebstoff, enthaltend zwei Komponenten F und G, wobei

- 15 (i) ein erfindungsgemäßes Isocyanatgruppen aufweisendes Polyurethanbindemittel oder ein Isocyanatgruppen aufweisendes Polyurethanbindemittel, hergestellt gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren, als Komponente F,  
und  
20 (j) eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber den Isocyanatgruppen der Komponente F reaktionsfähigen funktionellen Gruppen mit einem Molekulargewicht von bis zu 2.500, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr solcher Verbindungen, als Komponente G,  
25 eingesetzt wird.

Als Komponente F ist damit ein beliebiges, erfindungsgemäßes Polyurethanbindemittel einsetzbar, wie es im Rahmen des vorstehenden Textes  
30 beschrieben ist.

Als Komponente G wird vorzugsweise eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber den Isocyanatgruppen der Komponente F reaktionsfähigen funktionellen Gruppen mit einem Molekulargewicht von bis zu 2.500, oder ein Gemisch aus zwei  
5 oder mehr solcher Verbindungen, eingesetzt. Als mindestens zwei gegenüber den Isocyanatgruppen der Komponente F reaktionsfähige funktionellen Gruppen eignen sich insbesondere Aminogruppen, Mercaptogruppen oder OH-Gruppen, wobei Verbindungen, die in Komponente G einsetzbar sind, Aminogruppen, Mercaptogruppen oder OH-Gruppen jeweils ausschließlich, oder im Gemisch  
10 aufweisen können.

Die Funktionalität der in Komponente G einsetzbaren Verbindungen beträgt in der Regel mindestens etwa zwei. Vorzugsweise weist Komponente G einen Anteil an höherfunktionellen Verbindungen, beispielsweise mit einer Funktionalität von drei,  
15 vier oder mehr, auf. Die gesamte (durchschnittliche) Funktionalität der Komponente G beträgt beispielsweise etwa zwei (z.B. wenn nur difunktionelle Verbindungen als Komponente G eingesetzt werden), oder mehr, beispielsweise etwa 2,1, 2,2, 2,5, 2,7, oder 3. Gegebenenfalls kann Komponente G eine noch höhere Funktionalität aufweisen, beispielsweise etwa 4 oder mehr.

20 Vorzugsweise enthält Komponente G ein mindestens zwei OH-Gruppen tragendes Polyol. Zum Einsatz in Komponente G sind alle im Rahmen des vorliegenden Textes erwähnten Polyole geeignet, sofern sie das einschränkende Kriterium der Obergrenze des Molekulargewichts erfüllen.

25 Komponente G wird in der Regel in einer Menge eingesetzt, daß das Verhältnis von Isocyanatgruppen der Komponente F zu mit Isocyanatgruppen der Komponente F reaktionsfähigen, funktionellen Gruppen in Komponente G etwa 5:1 bis etwa 1:1, insbesondere etwa 2:1 bis etwa 1:1 beträgt.

30 Der erfindungsgemäße Klebstoff weist in der Regel eine Viskosität von etwa 250 bis



etwa 10.000 mPas, insbesondere etwa 500 bis etwa 8.000 oder bis etwa 5.000 mPas (Brookfield RVT DVII, Spindel 27, 20 Upm, 40°C) auf.

Gegebenenfalls kann der erfindungsgemäße Klebstoff noch Zusatzstoffe enthalten.

5 Die Zusatzstoffe können am gesamten Klebstoff einen Anteil von bis zu etwa 30 Gew.-% aufweisen.

Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren Zusatzstoffen zählen beispielsweise Weichmacher, Stabilisatoren, Antioxidantien, Farbstoffe,  
10 Photostabilisatoren oder Füllstoffe.

Als Weichmacher werden beispielsweise Weichmacher auf Basis von Phthalsäure eingesetzt, insbesondere Dialkylphthalate, wobei als Weichmacher Phthalsäureester bevorzugt sind, die mit einem etwa 6 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen aufweisenden,  
15 linearen Alkanol verestert wurden. Besonders bevorzugt ist hierbei das Dioctylphthalat.

Ebenfalls als Weichmacher geeignet sind Benzoatweichmacher, beispielsweise Sucrosebenzoat, Diethylenglykoldibenzoat und/oder Diethylenglykolbenzoat, bei  
20 dem etwa 50 bis etwa 95% aller Hydroxylgruppen verestert worden sind, Phosphat-Weichmacher, beispielsweise t-Butylphenyldiphenylphosphat, Polyethylenglykole und deren Derivate, beispielsweise Diphenylether von Poly(ethylenglykol), flüssige Harzderivate, beispielsweise der Methylester von hydriertem Harz, pflanzliche und tierische Öle, beispielsweise Glycerinester von Fettsäuren und deren  
25 Polymerisationsprodukte.

Zu den im Rahmen der Erfindung als Zusatzstoffe einsetzbaren Stabilisatoren oder Antioxidantien, zählen gehinderte Phenole hohen Molekulargewichts ( $M_n$ ), polyfunktionelle Phenole und schwefel- und phosphorhaltige Phenole. Im Rahmen  
30 der Erfindung als Zusatzstoffe einsetzbare Phenole sind beispielsweise 1,3,5-

Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol; Pentaerythritetrakis-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat; n-Octa-decyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat; 4,4-Methylenbis(2,6-di-tert-butyl-phenol); 4,4-Thiobis(6-tert-butyl-o-cresol); 2,6-Di-tert-butylphenol; 6-(4-Hydroxyphenoxy)-2,4-bis(n-octylthio)-1,3,5-triazin; Di-n-Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate; 2-(n-Octylthio)ethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat; und Sorbithexa[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat].

Als Photostabilisatoren sind beispielsweise diejenigen geeignet, die unter dem Namen Thinuvin® (Hersteller: Ciba Geigy) im Handel erhältlich sind.

Weitere Zusatzstoffe können in die erfindungsgemäßen Klebstoffe mitaufgenommen werden um bestimmte Eigenschaften zu variieren. Darunter können beispielsweise Farbstoffe wie Titandioxid, Füllstoffe wie Talkum, Ton und dergleichen sein. Gegebenenfalls können in den erfindungsgemäßen Klebstoffen geringe Mengen an thermoplastischen Polymeren oder Copolymeren vorliegen, beispielsweise Ethylenvinylacetat (EVA), Ethylenacrylsäure, Ethylenmethacrylat und Ethylen-n-butylacrylatcopolymere, die dem Klebstoff gegebenenfalls zusätzliche Flexibilität, Zähigkeit und Stärke verleihen. Es ist ebenfalls möglich, und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, bestimmte hydrophile Polymere zuzugeben, beispielsweise Polyvinylalkohol, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Polyvinylmethylether, Polyethylenoxid, Polyvinylpyrrolidon, Polyethyloxazoline oder Stärke oder Celluloseester, insbesondere die Acetate mit einem Substitutionsgrad von weniger als 2,5, welche die Benetzbarkeit der Klebstoffe erhöhen.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele erläutert, die jedoch keine beschränkende Wirkung ausüben.

**Beispiele**

Liste der benutzten Abkürzungen:

5	DPG	=	Dipropylenglykol
	PPG	=	Polypropylenglykol
	TDI	=	Toluylendiisocyanat (2,4-Isomer)
	MDI	=	4,4'-Diphenylmethandiisocyanat
	PE	=	Polyester auf Basis Isophthalsäure/Adipinsäure/Diethylenglykol/ Dipropylenglykol
10	NCO	=	Isocyanatgruppengehalt
	OHZ	=	OH-Zahl
	M	=	Molekulargewicht
	d	=	Tag
15	Verh.	=	Verhältnis
	VH	=	Verbundhaftung
	SNH	=	Siegelnahthaftung
	OPA	=	Orientiertes Polyamid
	PE <sub>K088</sub>	=	LLDPE/LDPE-Blend, Dicke: ca. 70µm, Fa. Mildenberger und Willing
20			

Die Beispiele 1 bis 9 wurden nach folgendem Verfahren hergestellt:

25

Die Polyolkomponenten der ersten Stufe wurden vorgelegt und homogen gemischt. Anschließend wurde das Isocyanat hinzugegeben und die Temperatur des Reaktionsgemischs auf 50°C erhöht. Die Temperatur stieg anschließend durch die exotherme Reaktion zwischen Isocyanatgruppen und OH-Gruppen stark an und

30

wurde nach Erreichen von 90°C durch Kühlen auf dieser Temperatur gehalten.

Die Komponenten für die zweite Stufe wurden zum Reaktionsprodukt der ersten Stufe zugegeben und das Gemisch auf eine Temperatur von 85°C eingestellt. Man ließ eine weitere Stunde rühren.

- 5 In Beispiel 9 werden die erste und zweite Stufe jeweils getrennt hergestellt und die so erhaltenen Produkte nachträglich gemischt.

Beispiels 10, 11 und 12 wurden mit Isophorondiisocyanat (IPDI) als erste Isocyanatkomponente durchgeführt.

10

Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1: Beispiele 1 bis 12

Beispiel			1	2	3	4	5	6
	OHZ	Aquivalentgew.						
1. Stufe								
TDI			19,0	18,1	17,1	19,6	22,0	17,1
PPG			10	17	12	5	3	12
PPG			8	4	8	10	8	8
DPG			4	2	3	6	8	3
PE			0	0	0	0	0	0
Verh. OH/NCO			0,555	0,556	0,588	0,588	0,588	0,588
Äquivalente NCO			0,218	0,208	0,196	0,2250	0,253	0,196
Äquivalente OH			0,121	0,115	0,116	0,1323	0,149	0,116
Verh. NCO/OH			1,8	1,8	1,7	1,7	1,7	1,7
End NCO geh			9,9	9,4	8,5	9,6	10,7	8,5
Menge 1. Stufe			41,0	41,1	40,1	40,6	41,0	40,1
2. Stufe								
MDI			38,8	38,3	39,7	38,6	37,1	38,2
PPG			10	10	10	10	10	10
PPG			10	10	10	10	10	15
DPG			0	0	0	0	0	0
PE			10	10	10	10	10	10
Verh. OH/NCO 2. Stufe			0,29	0,294	0,284	0,292	0,303	0,2535
Äquivalente NCO 2. Stufe			0,31	0,306	0,318	0,31	0,297	0,3053
Äquivalente OH 2. Stufe			0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,0774
Additionsverh. NCO/OH 2. St.			3,44	3,40	3,53	3,43	3,29	3,94
Additionsverh. NCO/OH ges.			2,50	2,50	2,50	2,40	2,30	2,60
Menge gesamt			109,8	109,3	109,8	109,2	108,1	108,2
End NCO			12,1	11,8	11,8	12,0	12,1	12,0
Visko 40°C:			9000	9300	5800	9370	14500	4190
Visko 50°C:			3300	3530	2220	3320	4660	1770
%NCO (ld)			11,80%			12%	12,1%	12,2%
MDI			17,00%		16,0%	/	17,1%	16,6%
TDI			0,10%	0,10%	/	0,08%	0,09%	0,1%

## Fortsetzung der Tabelle 1

Beispiele			7	8	9/1	9/2	9/3
					Stufe 1	Stufe 2	Abmi-
					separater	separater	schung
					Ansatz	Ansatz	der sep.
							Ansätze
	OHZ	Aquiv.					
<b>1. Stufe</b>							
TDI			21,7	21,7	17,1		
PPG			13,5	13,5	12		
PPG			25,5	25,5	8		
DPG			0	0	3		
PE			26,645	26,645	0		
Verh. OH/NCO			0,714	0,714	0,588		
Aquivalente NCO			0,249	0,249	0,196		
Aquivalente OH			0,178	0,178	0,116		
Verh. NCO/OH			1,4	1,4	1,77		
End NCO			3,4	3,4	8,5		
Menge 1. Stufe			87,3	87,3	40,1		
<b>2. Stufe</b>							
MDI			12,2	33,9		38,2	
PPG			0	0		5	
PPG			0	0		15	
DPG			0,575	0,575		0	
PE			0	0		10	
Verh. OH/NCO 2. Stufe			0,088	0,032			
Aquivalente NCO 2. Stufe			0,098	0,271		0,3058	
Aquivalente OH 2. Stufe			0,009	0,009		0,0774	
Additionsverh. NCO/OH 2. Stufe				31,67		3,95	
Additionsverh. NCO/OH ges.				2,79		3,95	
Menge gesamt			100,1	121,8		68,2	
End NCO			6,7	11,5		14,1	
Visko 40°C:		Visko	20000	3470	103000	1330	4600
Visko 50°C:		Visko	7200	1420	/	/	1770
% NCO (Id)			7,10%	11,10%	9,00%	14,10%	12,40%
MDI			/	/	/	28,00%	18%
TDI			/	/	0,80%	/	0,30%

Fortsetzung der Tabelle 1

Beispiele			10	11	12
	OHZ	Aquivalentgew			
<b>1. Stufe</b>					
IPDI			21,1	19,3	17,1
PPG 400	256	219	10,3	10,64	10,64
PPG 1000	113	497	19,5	7,09	7,09
DPG	836	67	0	2,66	2,66
PE 218	137	410	20,4	0	0
PE 231	110	510	0	0	0
Stanclore TL			0,01	0,075	0,075
Äquivalente NCO			0,1905	0,1741	0,1537
Äquivalente OH			0,1360	0,1024	0,1024
Additionsverhältnis X:1			1,4	1,7	1,5
End NCO			3,2	7,6	5,7
Menge 1. Stufe			71,3	39,7	37,4
<b>2. Stufe</b>					
MDI			28,1	54,6	77,1
PPG 400			0	14,4	20,304
PPG 1000			0	15,2	21,432
DPG			0,45	0	0
PE 218			0	14,9	21,009
Äquivalente NCO 2. Stufe			0,2249	0,4371	0,6164
Äquivalente OH 2. Stufe			0,0067	0,1327	0,1871
Additionsverhältnis NCO/OH 2. Stufe			33,56	3,29	3,30
Additionsverhältnis NCO/OH gesamt			2,91	2,60	2,66
Menge gesamt			99,9	138,9	177,2
End NCO			11,5	11,4	11,4
Visko 40°C:			6000	4910	5600
Visko 50°C:			2800	1960	2120
%NCO (24h):			11,53%	12,20%	12,10%
MDI (Ansatz)			22,70%	20,00%	20,00%
IPDI (Ansatz)			< 1%	< 1%	< 1%

Tabelle 2:

Beispiel	OHZ	Aquivalentgew.	13
1. Stufe			
TDI			15,7
PPG400	265	212	9,9
PPG1000	111	506	6,6
PPG2000	55	1020	8,58
DPG	835	67	2,502
Aquivalente NCO			0,1803
Aquivalente OH			0,1054
Additionsverhältnis X:1			1,71
End NCO			7,3
Menge 1. Stufe			43,3
2. Stufe			
MDI			31,9
PPG400			4,104
PPG1000			12,402
PE218			8,208
Aquivalente NCO 2. Stufe			0,2552
Aquivalente OH 2. Stufe			0,0647
Additionsverhältnis NCH OH 2. Stufe			3,95
Additionsverhältnis NCO OH gesamt			2,56
Menge 1. + 2. Stufe			99,9
End NCO			11,2
3. Stufe			
Desmodur 3300			20
Aquivalente NCO 3. Stufe			0,1026
Menge gesamt			119,9
End NCO			12,9
Visk. 40°C			4200mPas
Farbe			klar, gelblich



Tabelle 3: Auswertung der Kaschiersversuche mit einem Polyurethanbindemittel gemäß Beispiel 6

Tabelle 3

Verbund- aufbau	Auftrag g/m <sup>2</sup>	Bahngeschwin- digkeit m/min	VH unbedruckt N/15 mm	SNH N/15 mm
OPA/ PE <sub>Koss</sub>	1,9	100	11,6 PE-Dehnung	52,1 Verbundabriß im Verbund
OPA/ PE <sub>Koss</sub>	1,5	100	11,7 PE-Dehnung	55,1 Verbundabriß in der Siegelnaht- kante
OPA/ PE <sub>Koss</sub>	1,1	100	11,1 PE-Dehnung	55,4 Verbundabriß in der Siegelnaht- kante

#### Migrationstest:

Der Migratgehalt wird folgendermaßen festgestellt (siehe Deutsche Lebensmittel Rundschau, 87:, (1991), 280-281):

- 15 Ein verschweißter, mit dem erfindungsgemäßen Klebstoff hergestellter Folienverbundbeutel wird mit 3%iger Essigsäure gefüllt und bei 70°C für 2h gelagert. Der Beutelinhalt wird anschließend diazotiert, einer Azokupplung mit N-(1-Naphthyl)ethylendiamin unterzogen und an einer C<sub>18</sub>-Säule aufkonzentriert. Anschließend wird photometrisch die Konzentration an Azofarbstoff bestimmt.

Die Untersuchungsergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4: Ergebnisse der Migrationstests

5

Migrate (nach Tagen)	Verbundwerkstoff
01.07.97 (4 Tage)	9,7 µg AHCL/100 ml
9,7 µg AHCL/100 ml 07.07.97 (10 Tage)	3,8 µg AHCL/100 ml
11.07.97 (14 Tage)	0,93 µg AHCL/100 ml
21.07.97 (24 Tage)	<0,2 µg AHCL/100 ml

5

**Patentansprüche**

1. Polyurethanbindemittel mit einem niedrigen Gehalt an leichtflüchtigen,  
10 Isocyanatgruppen tragenden Monomeren, mindestens enthaltend  
Komponenten A und B, bei dem
- (a) ein mindestens zwei Isocyanatgruppen tragendes Polyurethan-  
Präpolymere, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr mindestens zwei  
15 Isocyanatgruppen tragenden Polyurethan-Präpolymeren als Komponente  
A enthalten ist, wobei das zwei Isocyanatgruppen tragende Polyurethan-  
Präpolymere, oder das Gemisch aus zwei oder mehr Isocyanatgruppen  
tragenden Polyurethan-Präpolymeren, mindestens zwei unterschiedlich  
gebundene Arten von Isocyanatgruppen aufweist, wovon mindestens  
20 eine Art eine geringere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven  
Gruppen aufweist als die andere Art oder die anderen Arten, und
- (b) ein mindestens difunktionelles Isocyanat, dessen Molekulargewicht  
geringer ist, als das Molekulargewicht der in Komponente A enthaltenen  
25 Polyurethan-Präpolymeren, und dessen Isocyanatgruppen eine höhere  
Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Verbindungen  
aufweisen als die in Komponente A enthaltene Art von  
Isocyanatgruppen mit geringerer Reaktivität, als Komponente B,  
30 enthalten ist.

2. Polyurethanbindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 5 Gew.-% der Komponente B, bezogen auf das gesamte Polyurethanbindemittel, enthalten sind.
- 5 3. Polyurethanbindemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an leichtflüchtigen, Isocyanatgruppen tragenden Monomeren weniger als 1 Gew.-% beträgt, wobei der Gehalt an Toluylendiisocyanat weniger als 0,1 Gew.-% beträgt.
- 10 4. Polyurethanbindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente H ein mindestens trifunktionelles Isocyanat enthalten ist.
- 15 5. Polyurethanbindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A durch eine mindestens zweistufige Reaktion hergestellt wird, bei der
  - (c) in einer ersten Stufe aus einem mindestens difunktionellen Isocyanat und mindestens einer ersten Polyolkomponente ein Polyurethan-Präpolymere hergestellt wird, wobei das NCO/OH-Verhältnis kleiner als 2 ist und im Polyurethan-Präpolymeren noch freie OH-Gruppen vorliegen,
  - 20 und,
  - 25 (d) in einer zweiten Stufe ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat mit dem Polyurethan-Präpolymeren aus der ersten Stufe umgesetzt wird,wobei die Isocyanatgruppen des in der zweiten Stufe zugesetzten Isocyanats eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Verbindungen
- 30

aufweisen, als mindestens der überwiegende Anteil der im Polyurethan-Präpolymeren aus der ersten Stufe vorliegenden Isocyanatgruppen.

- 5 6. Polyurethanbindemittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere mindestens difunktionelle Isocyanat im molaren Überschuß, bezogen auf freie OH-Gruppen der Komponente A, zugegeben wird, wobei der nicht mit OH-Gruppen reagierende Anteil des weiteren mindestens difunktionellen Isocyanat Komponente B darstellt.
- 10 7. Polyurethanbindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A durch eine mindestens zweistufige Reaktion hergestellt wird, bei der
- 15 (c) in einer ersten Stufe aus einem mindestens difunktionellen Isocyanat und mindestens einer ersten Polyolkomponente ein Polyurethan-Präpolymere hergestellt wird, wobei das NCO/OH-Verhältnis kleiner als 2 ist und im Polyurethan-Präpolymeren noch freie OH-Gruppen vorliegen,
- 20 und
- (d) in einer zweiten Stufe ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat und eine weitere Polyolkomponente mit dem Polyurethan-Präpolymeren aus der ersten Stufe umgesetzt wird,
- 25 wobei die Isocyanatgruppen des in der zweiten Stufe zugesetzten Isocyanats eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Verbindungen aufweisen, als mindestens der überwiegende Anteil der im Polyurethan-Präpolymeren aus der ersten Stufe vorliegenden Isocyanatgruppen.

8. Polyurethanbindemittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere mindestens difunktionelle Isocyanat im molaren Überschuß, bezogen auf freie OH-Gruppen der Komponente A und der weiteren Polyolkomponente, zugegeben wird, wobei der nicht mit OH-Gruppen reagierende Anteil des weiteren mindestens difunktionellen Isocyanats Komponente B darstellt.
9. Polyurethanbindemittel nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in der zweiten Stufe das Verhältnis OH : NCO 0,1 bis weniger als 1, insbesondere 0,2 bis 0,6 beträgt.
10. Polyurethanbindemittel nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Stufe das Verhältnis OH : NCO weniger als 1, insbesondere 0,5 bis 0,7 beträgt.
11. Verfahren zur Herstellung eines niedrigviskosen, Isocyanatgruppen tragenden Polyurethanbindemittels, umfassend mindestens zwei Stufen, bei dem
- (c) in einer ersten Stufe aus einem mindestens difunktionellen Isocyanat und mindestens einer Polyolkomponente ein Polyurethan-Präpolymere hergestellt wird
- und
- (d) in einer zweiten Stufe ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat, oder ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat und eine weitere Polyolkomponente, in Gegenwart des Polyurethan-Präpolymeren umgesetzt wird,

wobei der überwiegende Anteil der nach Abschluß der ersten Stufe vorliegenden Isocyanatgruppen eine geringere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen, insbesondere gegenüber OH-Gruppen, aufweist als die Isocyanatgruppen des in der zweiten Stufe zugesetzten mindestens difunktionellen Isocyanats und in der zweiten Stufe das Verhältnis OH : NCO 0,2 bis 0,6 beträgt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Stufe das Verhältnis OH : NCO weniger als 1, insbesondere 0,4 bis 0,7 beträgt.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß als das mindestens difunktionelle Isocyanat in der ersten Stufe Isophorondiisocyanat (IPDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), hydriertes Diphenylmethandiisocyanat (MDI<sub>H12</sub>) oder Toluylendiisocyanat (TDI) eingesetzt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß in der zweiten Stufe als das weitere mindestens difunktionelle Isocyanat Diphenylmethandiisocyanat (MDI) eingesetzt wird.
15. Verfahren zur Herstellung eines niedrigviskosen, Isocyanatgruppen tragenden Polyurethanbindemittels mit einem niedrigen Gehalt an leichtflüchtigen, Isocyanatgruppen tragenden Monomeren, umfassend das Mischen von drei Komponenten C, D und E, bei dem
  - (c) als Komponente ein Isocyanatgruppen tragendes Polyurethan-Präpolymere, erhältlich durch Umsetzung einer Polyolkomponente mit einem mindestens difunktionellen Isocyanat,

- 5 (d) als Komponente D ein weiteres Isocyanatgruppen tragendes Polyurethan-Präpolymere, erhältlich durch Umsetzung einer Polyolkomponente mit einem weiteren mindestens difunktionellen Isocyanat, dessen Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweisen als die Isocyanatgruppen der Komponente C

und

- 10 (g) als Komponente E ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat, dessen Molekulargewicht geringer ist als das der Komponenten C und D, und dessen Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweisen als die Isocyanatgruppen der Komponente C,

15 eingesetzt wird, wobei die Menge der Komponente E so bemessen wird, daß nach Abschluß des Mischungsvorgangs und nach Beendigung aller zwischen den Komponenten C, D und E gegebenenfalls ablaufenden Reaktionen mindestens 5 Gew.-%, insbesondere mindestens 10 Gew.-% an Komponente E  
20 im Polyurethanbindemittel vorliegen.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethanbindemittel eine Viskosität von weniger als 5000 mPas (gemessen mit Brookfield RT DVII (Thermosell), Spindel 27, 20 U/min,  
25 50°C) aufweist.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß in einer dritten Stufe als Komponente H ein mindestens trifunktionelles Isocyanat zugegeben wird.

30



18. Verwendung eines Polyurethanbindemittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, oder hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 11 bis 17, bei der Herstellung von Klebstoffen, insbesondere Ein- und Zweikomponenten-Klebstoffen, Beschichtungen, insbesondere Lacken, Dispersionsfarben und Gießharzen sowie Formkörpern, sowie zur Beschichtung und insbesondere Verklebung von Gegenständen, insbesondere zur Verklebung von Folien und zur Herstellung von Folienverbundwerkstoffen.

19. Klebstoff, enthaltend zwei Komponenten F und G, wobei

(i) ein Isocyanatgruppen aufweisendes Polyurethanbindemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 oder ein Isocyanatgruppen aufweisendes Polyurethanbindemittel, hergestellt gemäß einem der Ansprüche 11 bis 17, als Komponente F,

und

(j) eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber den Isocyanatgruppen der Komponente F reaktionsfähigen funktionellen Gruppen mit einem Molekulargewicht von bis zu 2.500, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr solcher Verbindungen, als Komponente G

eingesetzt wird.

20. Klebstoff nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente G eine mindestens zwei OH-Gruppen tragendes Polyol eingesetzt wird.

21. Klebstoff nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente G in einer solchen Menge eingesetzt wird, daß das Verhältnis von Isocyanatgruppen der Komponente F zu mit Isocyanatgruppen der Komponente F reaktionsfähigen, funktionellen Gruppen 5:1 bis 1:1, insbesondere 2:1 bis 1:1 beträgt.
22. Klebstoff nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Viskosität von 500 bis 8000 cps (Brookfield RVT DII, Spindel 27, 40°C) aufweist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/07094

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G18/10 C08G18/75 C08G18/76 C08G18/72

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 118 065 A (HENKEL KGAA) 12 September 1984  see claims 1,2,10; example 1 ---	1-3,5,7, 10-14, 16,18
X	EP 0 150 444 A (HENKEL KGAA) 7 August 1985  see page 10, line 15 - page 11, line 8; claims 1-4,9; example 1 & DE 34 01 129 A cited in the application ---	1-3,5,6, 10-14, 16,18-20
A	US 4 544 763 A (T.NARAYAN) 1 October 1985  see column 2, line 48 - line 51; claim 1; examples 1,2; table I --- -/--	1-3,5, 11,13, 14,16



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April 1999

Date of mailing of the international search report

22/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Angiolini, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/07094

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 005 473 A (BAYER AG) 28 November 1979  see claims 1,3; example 1 -----	1-3,5, 11,13, 14,16,18
A	GB 1 052 041 A (DUNLOP)  see page 3, line 24 - line 26; example 1 -----	1-3,5, 13,14,18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/07094

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 118065	A	12-09-1984	DE 3306559 A JP 59164319 A US 4487910 A	30-08-1984 17-09-1984 11-12-1984
EP 150444	A	07-08-1985	DE 3401129 A AT 50275 T CA 1255035 A DK 11885 A JP 1921593 C JP 6045667 B JP 60161416 A US 4623709 A	18-07-1985 15-02-1990 30-05-1989 15-07-1985 07-04-1995 15-06-1994 23-08-1985 18-11-1986
US 4544763	A	01-10-1985	NONE	
EP 5473	A	28-11-1979	DE 2821001 A JP 54149785 A	15-11-1979 24-11-1979
GB 1052041	A		NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. Aktenzeichen

PCT/EP 98/07094

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08G18/10 C08G18/75 C08G18/76 C08G18/72

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 118 065 A (HENKEL KGAA) 12. September 1984  siehe Ansprüche 1,2,10; Beispiel 1 ---	1-3,5,7, 10-14, 16,18
X	EP 0 150 444 A (HENKEL KGAA) 7. August 1985  siehe Seite 10, Zeile 15 - Seite 11, Zeile 8; Ansprüche 1-4,9; Beispiel 1 & DE 34 01 129 A in der Anmeldung erwähnt ---	1-3,5,6, 10-14, 16,18-20
A	US 4 544 763 A (T.NARAYAN) 1. Oktober 1985  siehe Spalte 2, Zeile 48 - Zeile 51; Anspruch 1; Beispiele 1,2; Tabelle I ---	1-3,5, 11,13, 14,16
-/--		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

### \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. April 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/04/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Angiolini, D

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

T/EP 98/07094

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 005 473 A (BAYER AG) 28. November 1979  siehe Ansprüche 1,3; Beispiel 1 -----	1-3,5, 11,13, 14,16,18
A	GB 1 052 041 A (DUNLOP)  siehe Seite 3, Zeile 24 - Zeile 26; Beispiel 1 -----	1-3,5, 13,14,18

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07094

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 118065 A	12-09-1984	DE 3306559 A JP 59164319 A US 4487910 A	30-08-1984 17-09-1984 11-12-1984
EP 150444 A	07-08-1985	DE 3401129 A AT 50275 T CA 1255035 A DK 11885 A JP 1921593 C JP 6045667 B JP 60161416 A US 4623709 A	18-07-1985 15-02-1990 30-05-1989 15-07-1985 07-04-1995 15-06-1994 23-08-1985 18-11-1986
US 4544763 A	01-10-1985	KEINE	
EP 5473 A	28-11-1979	DE 2821001 A JP 54149785 A	15-11-1979 24-11-1979
GB 1052041 A		KEINE	

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)



**Polyurethane Binding Agents Having a Low Content of Highly Volatile Monomers**

This invention relates to a polyurethane binder and to processes for producing a low-viscosity polyurethane binder containing isocyanate groups which, despite its low viscosity, only has a low content of readily volatile residual monomers and essentially forms no "migrates". The invention also relates to the use of a low-viscosity polyurethane binder containing isocyanate groups (NCO groups) in the production of adhesives, more particularly one-component and two-component adhesives, for example for bonding web-form materials of paper, plastic or aluminium or mixtures of two or more thereof, coatings, more particularly lacquers, emulsion paints and casting resins as well as moldings.

Isocyanate-terminated polyurethane prepolymers have been known for some time. They may readily be chain-extended or crosslinked with suitable hardeners, usually polyhydric alcohols, to form high molecular weight materials. Polyurethane prepolymers have acquired significance in many fields of application, including for example the production of adhesives, coatings, casting resins and moldings.

In order to obtain isocyanate-terminated polyurethane prepolymers, it is standard practice to react polyhydric alcohols with an excess of polyisocyanates, generally at least predominantly diisocyanates. Molecular weight can be controlled at least approximately through the ratio of OH groups to isocyanate groups. Whereas a ratio of OH groups to isocyanate groups of, or approaching, 1:1 leads to generally high molecular weights, a statistical average of one diisocyanate molecule - where diisocyanates are used - is attached to each OH group where the OH : isocyanate group ratio is about 2:1, so that ideally no oligomerization or chain extension occurs in the course of the reaction.

In practice, however, chain-extending reactions are impossible to



suppress with the result that, on completion of the reaction, a certain quantity of the component used in excess is left over irrespective of the reaction time. If diisocyanate, for example, is used as the excess component, a generally considerable proportion of this component remains  
5 behind in the reaction mixture for the reasons explained above.

The presence of such components is particularly problematical when they consist of readily volatile diisocyanates. The vapors of these diisocyanates are often harmful to the skin and the application of products with a high content of such readily volatile diisocyanates requires elaborate  
10 measures on the part of the user to protect the people involved in processing the product, more particularly elaborate measures for keeping the surrounding air clean to breathe.

Since protective measures and cleaning measures generally involve considerable expense, there is a need on the part of the user for products  
15 which have a low percentage content of readily volatile diisocyanates depending on the isocyanate used.

In the context of the present invention, "readily volatile" substances are understood to be substances which have a vapor pressure at around 30°C of more than about 0.0007 mmHg or a boiling point of less than about  
20 190°C (70 mPa).

If low-volatility diisocyanates, more particularly the widely used bicyclic diisocyanates, for example diphenyl methane diisocyanates, are used instead of the readily volatile diisocyanates, polyurethane binders with a viscosity normally outside the range suitable for simple processing  
25 methods are generally obtained. In cases such as these, the viscosity of the polyurethane prepolymers can be reduced by adding suitable solvents although this is not consistent with the absence of solvents normally demanded. Another way of reducing viscosity without solvents is to add an excess of monomeric polyisocyanates which are incorporated in the  
30 coating or bond (reactive diluent) in the course of a subsequent



curing/hardening process (after the addition of a hard ner or by curing under the influence of moisture).

Whereas the viscosity of the polyurethane prepolymers can actually be reduced in this way, the generally incomplete reaction of the reactive  
5 diluent often leads to the presence in the bond or coating of free monomeric polyisocyanates which are capable of "migrating", for example within the coating or bond or, in some cases, even into the coated or bonded materials themselves. Corresponding constituents of a coating or bond are often referred to among experts as "migrates". By contact with  
10 moisture, the isocyanate groups of the migrates are continuously reacted to form amino groups. The aromatic amines normally formed in this way are suspected of having a carcinogenic effect.

Migrates are often not tolerable, above all in the packaging field, because any migration of the migrates through the packaging material  
15 would result in contamination of the packaged product and the consumer would inevitably come into contact with the migrates when using the product.

Accordingly, the migrates in question are undesirable above all in the packaging field, especially in the packaging of foods.

20 In order to avoid the disadvantages described above, **EP-A 0 118 065** proposes producing polyurethane prepolymers by a two-stage process. In the first stage of this process, a monocyclic diisocyanate is reacted with a polyhydric alcohol in an OH group : isocyanate group ratio of <1 and, in the second step, a bicyclic diisocyanate is reacted with polyhydric alcohols  
25 in an OH group : isocyanate group ratio of <1 in the presence of the prepolymer prepared in the first step. A ratio of OH groups to isocyanate groups of 0.65 to 0.8:1 and preferably 0.7 to 0.75:1 is proposed for the second stage. The prepolymers obtainable in this way still have viscosities of 2500 mPas, 7150 mPas and 9260 mPas at high temperatures (75°C and  
30 90°C).



**DE-A 34 01 129** relates to a process for the production of mixed polyurethane prepolymers in which polyhydric alcohols are first reacted with the faster reacting isocyanate group of an asymmetrical diisocyanate, the more slowly reacting group being left intact, after which the reaction products are combined with a symmetrical diisocyanate of which the equally reactive isocyanate groups react more quickly than the slowly reacting groups of the first polyfunctional isocyanate compound mentioned. The described polyurethane prepolymers have high viscosities and hence high processing temperatures so that they can only be used under conditions which allow high processing temperatures.

**EP-A 0 019 120** relates to a two-stage process for the production of elastic weather-resistant sheet-form materials. In the first stage of this process, toluene diisocyanate (TDI) is reacted with at least equimolar quantities of a polyol and the reaction product obtained is subsequently reacted with diphenyl methane diisocyanate (MDI) and a polyol. The polyurethane binders obtainable in this way are said to be capable of curing with water or with atmospheric moisture. Although the described process does give products with a relatively low viscosity, the content of free readily volatile diisocyanate (in the present case TDI) is still high (0.7% by weight) and can only be reduced when time-consuming and energy-intensive methods, for example thin-layer distillation, are used to remove excess readily volatile diisocyanate.

In many cases, laminated films are used in applications involving elevated temperatures, for example in the preparation of foods. Unfortunately, laminated films produced with conventional adhesives often undergo delamination whenever they are exposed to the temperatures normally prevailing in the preparation of foods.

Accordingly, the problem addressed by the present invention was to provide a polyurethane binder which would have a low viscosity and a low residual content of less than about 1% by weight of readily volatile diiso-





cyanates. In the case of toluene diisocyanate (TDI), the residual content of readily volatile isocyanate should be less than about 0.1% by weight.

Another problem addressed by the present invention was to provide a polyurethane binder which would enable processing to be carried out at  
5 low temperatures.

A further problem addressed by the present invention was to provide a polyurethane binder which would have a low percentage content of "migrates", i.e. a low percentage content of monomeric polyisocyanates.

Another problem addressed by the present invention was to provide  
10 a polyurethane binder with which it would be possible to produce laminated films which would have little or no tendency to delaminate, even at high temperatures.

Finally, another problem addressed by the present invention was to provide a process for the production of a polyurethane binder having the  
15 properties mentioned above.

The present invention relates to a polyurethane binder with a low content of readily volatile isocyanate-functional monomers at least containing components A and B, in which

- 20 (a) a polyurethane polymer containing at least two isocyanate groups or a mixture of two or more polyurethane prepolymers containing at least two isocyanate groups is present as component A, the polyurethane prepolymer containing two isocyanate groups or the mixture of two or more polyurethane prepolymers containing isocyanate groups  
25 containing at least two differently attached types of isocyanate groups of which at least one type has a lower reactivity to isocyanate-reactive groups than the other type(s), and
- (b) an at least difunctional isocyanate, of which the molecular weight is lower than the molecular weight of the polyurethane prepolymers  
30 present in component A and of which the isocyanate groups have a



higher reactivity to isocyanate-reactive compounds than the type of isocyanate groups of relatively low reactivity present in component A, is present as component B.

5 "Low viscosity" in the context of the present invention means a (Brookfield) viscosity at 50°C of less than 5000 mPas.

In the context of the present invention, the expression "polyurethane binder" is understood to be a mixture of molecules each containing at least two isocyanate groups, in which the content of molecules with a molecular weight of more than 500 is at least about 50% by weight and preferably at least about 60% by weight or about 70% by weight.

10 A polyurethane prepolymer containing at least two isocyanate groups or a mixture of two or more polyurethane prepolymers containing at least two isocyanate groups, which may preferably be obtained by reacting a polyol component with an at least difunctional isocyanate, is used as component A.

In the context of the present invention, a "polyurethane prepolymer" is understood to be the compound which is obtained, for example, when a polyol component is reacted with an at least difunctional isocyanate. Accordingly, the expression "polyurethane prepolymer" encompasses both compounds of relatively low molecular weight, as formed for example in the reaction of a polyol with an excess of polyisocyanate, and also oligomeric or polymeric compounds. The expression "polyurethane prepolymer" also encompasses the compounds formed, for example, in the reaction of a trihydric or tetrahydric polyol with a molar excess of diisocyanates, based on the polyol. In this case, one molecule of the resulting compound carries several isocyanate groups.

Molecular weights relating to polymeric compounds represent the number average molecular weight ( $M_n$ ), unless otherwise indicated.

30 In general, the polyurethane prepolymers used for the purposes of



the present invention have a molecular weight in the range from about 500 to about 15,000 or in the range from about 500 to about 10,000, for example of the order of 5000, but especially in the range from about 700 to about 2500.

5           The polyurethane prepolymer containing two isocyanate groups or the mixture of two or more polyurethane prepolymers containing isocyanate groups has at least two differently attached types of isocyanate groups, of which at least one type has a lower reactivity to isocyanate-reactive groups than the other type or the other types of isocyanate groups. Isocyanate  
10 groups with a relatively low reactivity to isocyanate-reactive groups (by comparison with at least one other isocyanate group present in the polyurethane binder) are also referred to hereinafter as "less reactive isocyanate groups" while the corresponding isocyanate group with a higher reactivity to isocyanate-reactive compounds is also referred to as the "more  
15 reactive isocyanate group".

According to the present invention, therefore, a difunctional polyurethane prepolymer for example containing two differently attached isocyanate groups, one of the isocyanate groups having a higher reactivity to isocyanate-reactive groups than the other isocyanate group, may be  
20 used as component A. A polyurethane prepolymer such as this may be obtained, for example, from the reaction of a dihydric alcohol with compounds containing two different, for example difunctional, isocyanate groups, the reaction being carried out in such a way that, on average, each molecule of the dihydric alcohol reacts with one molecule of the  
25 compounds containing different isocyanate groups.

A trifunctional or higher polyurethane prepolymer may also be used as component A, in which case one molecule of the polyurethane prepolymer for example may contain a different number of less reactive and more reactive isocyanate groups.

30           Mixtures of two or more polyurethane prepolymers may also be used



as component A in accordance with the invention. The mixtures mentioned may be polyurethane prepolymers in which individual molecules carry identically attached isocyanate groups, at least one more reactive and one less reactive isocyanate group having to be present in the mixture as a whole. Besides molecules containing one or more identically attached isocyanate groups, the mixture may contain other molecules which carry both one or more identically attached isocyanate groups and one or more differently attached isocyanate groups.

Besides component A, the polyurethane binder according to the invention contains at least difunctional isocyanate of which the molecular weight is lower than the molecular weight of the polyurethane prepolymers present in component A and of which the isocyanate groups have a higher reactivity to isocyanate-reactive compounds than the less reactive type of isocyanate groups present in component A.

In general, component B has a molecular weight of up to about 1000, molecular weights of up to about 720 or lower, for example of the order of 550, 500, 450, 400 or lower, being preferred. Component B may consist, for example, of low molecular weight diisocyanates with a molecular weight of up to about 300 or of the reaction products of dihydric or higher alcohols with an at least equimolar quantity of such low molecular weight diisocyanates, based on the OH groups of the dihydric or higher alcohol. Also suitable as component B are, for example, the trimerization products of difunctional isocyanates, the isocyanurates.

The polyurethane binder according to the invention contains at least 5% by weight of component B, based on the polyurethane binder as a whole.

The polyurethane binder according to the invention preferably has a content of readily volatile isocyanate-functional monomers of less than 2% by weight or less than 1% by weight or preferably less than 0.5% by weight. These limits apply in particular to readily volatile isocyanate compounds





which have only a limited danger potential for people involved in their processing, for example isophorone diisocyanate (IPDI), hexamethylene diisocyanate (HDI), tetramethyl xylene diisocyanate (TMXDI) or cyclohexane diisocyanate. In the case of certain readily volatile isocyanate compounds, especially those which represent a serious risk to people involved in their processing, their content in the polyurethane binder according to the invention is preferably less than 0.3% by weight and more preferably less than 0.1% by weight. These particular isocyanate compounds include, above all, toluene diisocyanate (TDI). In another preferred embodiment of the invention, the polyurethane binder has a TDI and HDI content of less than 0.05% by weight.

In one preferred embodiment of the invention, the polyurethane binder according to the invention may contain at least a trifunctional isocyanate as component H in addition to components A and B.

Suitable at least trifunctional isocyanates are, for example, the trimerization and oligomerization products of the above-mentioned polyisocyanates which can be obtained by suitably reacting polyisocyanates, preferably diisocyanates, to form isocyanurate rings. If oligomerization products are used, those which have a degree of oligomerization of on average about 3 to about 5 are particularly suitable.

Isocyanates suitable for the production of trimers are the diisocyanates mentioned above, the trimerization products of the isocyanates HDI, MDI or IPDI being particularly preferred.

Polymeric isocyanates obtained, for example, as residue in the distillation of diisocyanates are also suitable for use as component H. The polymeric MDI obtainable from the distillation residue in the distillation of MDI is particularly suitable.

In one preferred embodiment of the invention, Desmodur N 3300, Desmodur N 100, the IPDI-trimeric isocyanurate T 1890 (products of Bayer AG) or triphenyl methane triisocyanate, for example, is used as component



H.

Component H is preferably used in a quantity of about 1 to about 30% by weight and more preferably in quantity of about 5 to about 25% by weight, for example in a quantity of about 12 to about 20% by weight.

5           In one preferred embodiment of the invention, component A is prepared by an at least two-stage reaction in which

(c) in a first stage, a polyurethane prepolymer is prepared from an at least difunctional isocyanate and at least a first polyol component, the  
10           NCO:OH ratio being smaller than 2 and free OH groups still being present in the polyurethane prepolymer,

and

(d) in a second stage, another at least difunctional isocyanate is reacted with the polyurethane prepolymer from the first stage,

15

the isocyanate groups of the isocyanate added in the second stage having a higher reactivity to isocyanate-reactive compounds than at least the predominant percentage of the isocyanate groups present in the polyurethane prepolymer from the first stage.

20           In another preferred embodiment, the other at least difunctional isocyanate is added in a molar excess, based on free OH groups of component A, the non-OH-reactive part of the other at least difunctional isocyanate representing component B.

25           In another preferred embodiment, component A is prepared by an at least two-stage reaction in which

(e) in a first stage, a polyurethane prepolymer is prepared from an at least difunctional isocyanate and at least a first polyol component, the  
NCO:OH ratio being smaller than 2 and free OH groups still being present in the polyurethane prepolymer,

30           and



(f) in a second stage, another at least difunctional isocyanate and another polyol component are reacted with the polyurethane prepolymer from the first stage,

5 the isocyanate groups of the isocyanate added in the second stage having a higher reactivity to isocyanate-reactive compounds than at least the predominant percentage of the isocyanate groups present in the polyurethane prepolymer from the first stage.

In another preferred embodiment, the other at least difunctional isocyanate is added in a molar excess, based on free OH groups of component A and the other polyol component, the non-OH-reactive part of the other at least difunctional isocyanate representing component B.

According to the invention, the OH:NCO ratio in the production of component A in the second stage is preferably about 0.001 to less than 1:1 and, more particularly, 0.005 to about 0.8:1.

In one preferred embodiment of the invention, the OH:NCO ratio in the second stage is about 0.2 to 0.6:1.

In another preferred embodiment of the invention, the OH:NCO ratio in the first stage is less than 1 and, more particularly, 0.5 to 0.7:1, the described ratios optionally being maintained for the second stage also.

In the context of the present invention, the expression "polyol component" encompasses a single polyol or a mixture of two or more polyols which may be used for the production of polyurethanes. A polyol is understood to be a polyhydric alcohol, i.e. a compound containing more than one OH group in the molecule.

Various polyols may be used as the polyol component for the production of component A. They include, for example, aliphatic alcohols containing 2 to 4 OH groups per molecule. The OH groups may be both primary and secondary. Suitable aliphatic alcohols include, for example, ethylene glycol, propylene glycol, butane-1,4-diol, pentane-1,5-diol,



hexan -1,6-diol, heptan -1,7-diol, octan -1,8-diol and higher homologs or isomers thereof which the expert can obtain by extending the hydrocarbon chain by one CH<sub>2</sub> group at a time or by introducing branches into the carbon chain. Also suitable are higher alcohols such as, for example, glycerol, trimethylol propane, pentaerythritol and oligomeric ethers of the substances mentioned either individually or in the form of mixtures of two or more of the ethers mentioned with one another.

Other suitable polyol components for the production of component A are the reaction products of low molecular weight polyhydric alcohols with alkylene oxides, so-called polyethers. The alkylene oxides preferably contain 2 to 4 carbon atoms. Suitable reaction products of the type in question are, for example, the reaction products of ethylene glycol, propylene glycol, the isomeric butane diols or hexane diols with ethylene oxide, propylene oxide or butylene oxide or mixtures of two or more thereof. The reaction products of polyhydric alcohols, such as glycerol, trimethylol ethane or trimethylol propane, pentaerythritol or sugar alcohols or mixtures of two or more thereof, with the alkylene oxides mentioned to form polyether polyols are also suitable. Polyether polyols with a molecular weight of about 100 to about 10,000 and preferably in the range from about 200 to about 5000 are particularly suitable. According to the invention, polypropylene glycol with a molecular weight of about 300 to about 2500 is most particularly preferred. Other suitable polyol components for the production of component A are polyether polyols as obtained, for example, from the polymerization of tetrahydrofuran.

The polyethers are reacted in known manner by reacting the starting compound containing a reactive hydrogen atom with alkylene oxides, for example ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, styrene oxide, tetrahydrofuran or epichlorohydrin or mixtures of two or more thereof.

Suitable starting compounds are, for example, water, ethylene glycol, 1,2- or 1,3-propylene glycol, 1,4- or 1,3-butylene glycol, hexane-1,6-





diol, octane-1,8-diol, neopentyl glycol, 1,4-hydroxymethyl cyclohexane, 2-methyl propane-1,3-diol, glycerol, trimethylol propane, hexan-1,2,6-triol, butane-1,2,4-triol, trimethylol ethane, pentaerythritol, mannitol, sorbitol, methyl glycosides, sugars, phenol, isononylphenol, resorcinol, hydroquinone, 1,2,2- or 1,1,2-tris-(hydroxyphenyl)-ethane, ammonia, methyl amine, ethylenediamine, tetra- or hexamethylenediamine, triethanolamine, aniline, phenylenediamine, 2,4- and 2,6-diaminotoluene and polyphenylpolymethylene polyamines, which may be obtained by aniline/formaldehyde condensation, or mixtures of two or more thereof.

10 Polyethers modified by vinyl polymers are also suitable for use as a polyol component. Products such as these can be obtained, for example, by polymerizing styrene or acrylonitrile or mixtures thereof in the presence of polyethers.

Other suitable polyol components for the production of component A  
15 are polyester polyols with a molecular weight of about 200 to about 10,000. For example, it is possible to use polyester polyols obtained by reacting low molecular weight alcohols, more particularly ethylene glycol, diethylene glycol, neopentyl glycol, hexanediol, butanediol, propylene glycol, glycerol or trimethylol propane, with caprolactone. Other suitable polyhydric  
20 alcohols for the production of polyester polyols are 1,4-hydroxymethyl cyclohexane, 2-methyl propane-1,3-diol, butane-1,2,4-triol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, polyethylene glycol, dipropylene glycol, polypropylene glycol, dibutylene glycol and polybutylene glycol.

Other suitable polyester polyols can be obtained by  
25 polycondensation. Thus, dihydric and/or trihydric alcohols may be condensed with less than the equivalent quantity of dicarboxylic acids and/or tricarboxylic acids or reactive derivatives thereof to form polyester polyols. Suitable dicarboxylic acids are, for example, succinic acid and higher homologs thereof containing up to 16 carbon atoms, unsaturated  
30 dicarboxylic acids, such as maleic acid or fumaric acid, and aromatic



dicarboxylic acids, more particularly the isomeric phthalic acids, such as phthalic acid, isophthalic acid or terephthalic acid. Citric acid and trimellitic acid, for example, are also suitable tricarboxylic acids. Polyester polyols of at least one of the dicarboxylic acids mentioned and glycerol which have a residual content of OH groups are particularly suitable for the purposes of the present invention. Particularly suitable alcohols are hexanediol, ethylene glycol, diethylene glycol or neopentyl glycol or mixtures of two or more thereof. Particularly suitable acids are isophthalic acid and adipic acid and mixtures thereof.

10 In a particularly preferred embodiment of the invention, polyols used as polyol component for the production of component A are, for example, dipropylene glycol and/or polypropylene glycol with a molecular weight of about 400 to about 2500 and polyester polyols, preferably polyester polyols obtainable by polycondensation of hexanediol, ethylene glycol, diethylene glycol or neopentyl glycol or mixtures of two or more thereof and isophthalic acid or adipic acid or mixtures thereof.

High molecular weight polyester polyols include, for example, the reaction products of polyhydric, preferably dihydric, alcohols (optionally together with small quantities of trihydric alcohols) and polybasic, preferably dibasic, carboxylic acids. Instead of free polycarboxylic acids, the corresponding polycarboxylic anhydrides or corresponding polycarboxylic acid esters with alcohols preferably containing 1 to 3 carbon atoms may also be used (where possible). The polycarboxylic acids may be aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or heterocyclic or both. They may optionally be substituted, for example by alkyl groups, alkenyl groups, ether groups or halogens. Suitable polycarboxylic acids are, for example, succinic acid, adipic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, trimellitic acid, phthalic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride, tetrachlorophthalic anhydride, endomethylene tetrahydrophthalic anhydride, glutaric



anhydride, maleic acid, maleic anhydride, fumaric acid, dimer fatty acid or trimer fatty acid or mixtures of two or more thereof. Small quantities of monofunctional fatty acids may optionally be present in the reaction mixture.

- 5           The polyesters may optionally contain a small percentage of terminal carboxyl groups. Polyesters obtainable from lactones, for example  $\epsilon$ -caprolactone, or hydroxycarboxylic acids, for example  $\omega$ -hydroxycaproic acid, may also be used.

- 10           Polyacetals are also suitable polyol components. Polyacetals are compounds which can be obtained from glycols, for example diethylene glycol or hexanediol or mixtures thereof with formaldehyde. Polyacetals suitable for use in accordance with the invention may also be obtained by the polymerization of cyclic acetals.

- 15           Other suitable polyols for the production of components A and B are polycarbonates. Polycarbonates may be obtained, for example, by the reaction of diols, such as propylene glycol, butane-1,4-diol or hexane-1,6-diol, diethylene glycol, triethylene glycol or tetraethylene glycol or mixtures of two or more thereof, with diaryl carbonates, for example diphenyl carbonate, or phosgene.

- 20           OH-functional polyacrylates are also suitable polyol components for the production of component A. These polyacrylates are obtainable, for example, by the polymerization of ethylenically unsaturated monomers containing an OH group. Monomers such as these are obtainable, for example, by the esterification of ethylenically unsaturated carboxylic acids  
25           and dihydric alcohols, the alcohol generally being present in a slight excess. Ethylenically unsaturated carboxylic acids suitable for this purpose are, for example, acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid or maleic acid. Corresponding OH-functional esters are, for example, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 2-  
30           hydroxypropyl methacrylate, 3-hydroxypropyl acrylate or 3-hydroxypropyl



methacrylate or mixtures of two or more thereof.

To produce component A, the corresponding polyol component is reacted with an at least difunctional isocyanate. Suitable at least difunctional isocyanates for the production of component A are basically any isocyanates containing at least two isocyanate groups although, in general, compounds containing 2 to 4 isocyanate groups, more particularly 2 isocyanate groups, are preferred for the purposes of the present invention.

At least difunctional isocyanates suitable as the at least difunctional isocyanate for the production of component A are described in the following.

These at least difunctional isocyanates are, for example, ethylene diisocyanate, 1,4-tetramethylene diisocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI), cyclobutane-1,3-diisocyanate, cyclohexane-1,3- and -1,4-diisocyanate and mixtures of two or more thereof, 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl cyclohexane (isophorone diisocyanate, IPDI), 2,4- and 2,6-hexahydrotoluene diisocyanate, tetramethyl xylene diisocyanate (TMXDI), 1,3- and 1,4-phenylene diisocyanate, 2,4- or 2,6-toluene diisocyanate, diphenyl methane-2,4-diisocyanate, diphenylmethane-2,2'-diisocyanate or diphenylmethane-4,4'-diisocyanate or mixtures of two or more of the diisocyanates mentioned.

According to the invention, other suitable isocyanates for the production of component A are trifunctional or higher isocyanates obtainable, for example, by oligomerization of diisocyanates. Examples of such trifunctional and higher polyisocyanates are the triisocyanurates of HDI or IPDI or mixtures thereof or mixed triisocyanurates thereof.

In one preferred embodiment of the invention, diisocyanates containing two isocyanate groups differing in their reactivity are used for the production of component A. Examples of such diisocyanates are 2,4- and 2,6-toluene diisocyanate (TDI) and isophorone diisocyanate (IPDI). With





non-symmetrical diisocyanates such as these, one isocyanate group generally reacts far more quickly with isocyanate-reactive groups, for example OH groups, while the remaining isocyanate group reacts comparatively sluggishly. Accordingly, in one preferred embodiment, a  
5 monocyclic non-symmetrical diisocyanate containing two isocyanate groups differing in their reactivity, as described above, is used for the production of component A.

In one particularly preferred embodiment, 2,4- or 2,6-toluene diisocyanate (TDI) or a mixtures of the two isomers, but especially pure 2,4-TDI,  
10 is used for the production of component A.

Component B is produced using an at least difunctional isocyanate which ensures that at least the predominant percentage of the isocyanate groups of component B remaining after the reaction with the polyol component is more reactive than the predominant percentage of the isocyanate  
15 groups present in component A. Difunctional isocyanates of which the isocyanate groups are largely identical in their reactivity are preferably used for the production of component B. More particularly, these difunctional isocyanates are the symmetrical isocyanates, preferably the symmetrical, aromatic difunctional isocyanates. In one particularly preferred embodi-  
20 ment, the bicyclic, aromatic, symmetrical diisocyanates of the diphenyl methane series, more particularly MDI, are used for the production of component B.

A polyurethane binder with the advantages according to the invention can be produced in basically any way. However, two processes  
25 which are described hereinafter have proved to be particularly advantageous.

For example, the polyurethane binder can be directly produced by preparing component A and subsequently adding component B.

However, the compound required as component B may actually be  
30 used in the preparation of component A and may be added in such an



excess that the required final content of component B is reached.

Accordingly, the present invention also relates to an at least two-stage process for the production of a low-viscosity polyurethane binder containing isocyanate groups, characterized in that

5

(g) in a first stage, a polyurethane prepolymer is prepared from an at least difunctional isocyanate and at least one polyol component

and

10 (h) in a second stage, another at least difunctional isocyanate or another at least difunctional isocyanate and another polyol component is/are reacted in the presence of the polyurethane prepolymer,

the predominant percentage of the isocyanate groups present on completion of the first stage having a lower reactivity to isocyanate-reactive  
15 groups, more particularly to OH groups, than the isocyanate groups of the at least difunctional isocyanate added in the second stage and the OH:NCO ratio in the second stage being about 0.2 to about 0.6:1.

In principle, any of the polyols component which have already been mentioned herein may be used as the other polyol component.

20

In one advantageous embodiment, the OH:NCO ratio in the first stage of the process according to the invention is less than 1:1. In one preferred embodiment, the ratio of OH groups to isocyanate groups in the first stage is about 0.4 to about 0.7:1 and, more particularly, more than 0.5 to about 0.7:1.

25

The reaction of a polyol component with the at least difunctional isocyanate in a first stage may be carried out in any manner known to the expert under the general rules for producing polyurethanes. For example, the reaction may be carried out in the presence of solvents. Suitable solvents are, basically, any of the solvents typically used in polyurethane  
30 chemistry, more particularly esters, ketones, halogenated hydrocarbons,



alkanes, alkenes and aromatic hydrocarbons. Examples of such solvents are methylene chloride, trichloroethylene, toluene, xylene, butyl acetate, amyl acetate, isobutyl acetate, methyl isobutyl ketone, methoxybutyl acetate, cyclohexane, cyclohexanone, dichlorobenzene, diethyl ketone, 5 diisobutyl ketone, dioxane, ethyl acetate, ethylene glycol monobutyl ether acetate, ethylene glycol monoethyl acetate, 2-ethylhexyl acetate, glycol diacetate, heptane, hexane, isobutyl acetate, isooctane, isopropyl acetate, methyl ethyl ketone, tetrahydrofuran or tetrachloroethylene or mixtures of two or more of the solvents mentioned.

10           If the reaction components themselves are liquid or if at least one or more of the reaction components form(s) a solution or dispersion of other insufficiently liquid reaction components, there is no need at all to use solvents. A solventless reaction represents a preferred embodiment of the invention.

15           To carry out the first stage of the process according to the invention, the polyol is introduced into a suitable vessel, optionally together with a suitable solvent, and mixed. The at least difunctional isocyanate is then added with continued mixing. To accelerate the reaction, the temperature is normally increased. In general, the reaction mixture is heated to about 20 40 to about 80°C. The exothermic reaction which then begins provides for an increase in the temperature. The temperature of the mixture is kept at about 70 to about 110°C, for example at about 85 to 95°C or, more particularly, at about 75 to about 85°C, the temperature optionally being adjusted by suitable external measures, for example heating or cooling.

25           Catalysts typically used in polyurethane chemistry may optionally be added to the reaction mixture to accelerate the reaction. Dibutyl tin dilaurate or diazabicyclooctane (DABCO) is preferably added. If it is desired to use a catalyst, the catalyst is generally added to the reaction mixture in a quantity of about 0.005% by weight or about 0.01% by weight 30 to about 0.2% by weight, based on the mixture as a whole.



The reaction time for the first stage depends upon the polyol component used, upon the at least difunctional isocyanate used, upon the reaction temperature and upon the catalyst present, if any. The total reaction time is normally about 30 minutes to about 20 hours.

5        Isophorone diisocyanate (IPDI), tetramethylene xylylene diisocyanate (TMXDI), hydrogenated diphenyl methane diisocyanate (MDI<sub>H12</sub>) or toluene diisocyanate (TDI) or a mixture of two or more thereof is preferably used as the at least difunctional isocyanate in the first stage.

10        To carry out the second stage of the process according to the invention, at least one other at least difunctional isocyanate is reacted with another polyol component in admixture with component A obtained in the first stage. Any polyol from the group of polyols listed in the foregoing or a mixture of two or more thereof may be used as a constituent of the other polyol component. However, a polypropylene glycol with a molecular  
15        weight of about 400 to about 2500 or a polyester polyol with at least a high percentage and, more particularly, a predominant percentage of aliphatic dicarboxylic acids or a mixture of these polyols is preferably used as the polyol component in the second stage of the process according to the invention.

20        At least one polyisocyanate of which the isocyanate groups have a higher reactivity than the majority of the isocyanate groups present in the prepolymer is used as the at least difunctional isocyanate in the second stage of the process according to the invention. In other words, reactive isocyanate groups emanating from the at least difunctional isocyanate  
25        originally used for the production of prepolymer A may be present in the prepolymer, the only requirement in this connection being that the predominant percentage of the isocyanate groups present in the prepolymer A should have a lower reactivity than the isocyanate groups of the other at least difunctional isocyanate added in the second stage of the  
30        process according to the invention.





A bicyclic aromatic symmetrical diisocyanate is preferably used as the other at least difunctional isocyanate. The bicyclic isocyanates include, for example, diisocyanates of the diphenyl methane series, more particularly 2,2'-diphenyl methane diisocyanate, 2,4'-diphenyl methane diisocyanate and 4,4'-diphenyl methane diisocyanate. Of the diisocyanates mentioned, diphenyl methane diisocyanate, more particularly 4,4'-diphenyl methane diisocyanate, is particularly preferred as the other at least difunctional isocyanate for the second stage of the process according to the invention.

10        The other at least difunctional isocyanate is used in the second stage in a quantity of about 5 to about 95% by weight, preferably in a quantity of about 20 to about 95% by weight and more preferably in a quantity of about 40 to about 90% by weight, based on the total quantity of polyisocyanates used in all the stages of the process according to the  
15        invention.

In one preferred embodiment, the OH:NCO ratio in the second stage is about 0.2 to about 0.6:1 and, more particularly, up to about 0.5:1. By this is meant the OH:NCO ratio of the components added in the second stage excluding any isocyanate groups emanating from the prepolymer A.

20        However, a polyurethane binder with the advantages according to the invention can also be produced by mixing individual components C, D and E.

Accordingly, the present invention also relates to a process for the production of a low-viscosity polyurethane binder containing isocyanate  
25        groups with a low content of readily volatile isocyanate-functional monomers by mixing three components C, D and E, characterized in that

(i) an isocyanate-functional polyurethane prepolymer obtainable by reacting a polyol component with an at least difunctional isocyanate is  
30        used as component C,



(j) another isocyanate-functional polyurethane prepolymer obtainable by reacting a polyol component with another at least difunctional isocyanate, of which the isocyanate groups have a higher reactivity to isocyanate-reactive groups than the isocyanate groups of component C, is used as component D

and

(g) another at least difunctional isocyanate, of which the molecular weight is lower than that of components C and D and of which the isocyanate groups have a higher reactivity to isocyanate-reactive groups than the isocyanate groups of component C, is used as component E,

the quantity of component E being gauged so that, on completion of mixing and after all the reactions, if any, taking place between components C, D and E have ended, at least 5% by weight and more particularly at least 10% by weight of component E is present in the polyurethane binder.

The polyurethane binders according to the invention and the polyurethane binders produced in accordance with the invention preferably have a viscosity of less than 5000 mPas (as measured with a Brookfield RT DVII (Thermosell), spindle 27, 20 r.p.m., 50°C).

In the context of the present invention, the expression "all the reactions, if any, taking place between components C, D and E" refers to reactions of isocyanate groups with functional groups containing isocyanate-reactive hydrogen atoms. The addition of component E, particularly when components C or D or C and D, for example, contain free OH groups, generally leads to a reaction of the isocyanate groups of component E with the free OH groups. This results in a reduction in the content of component E. Accordingly, if reactions capable of leading to a reduction in the proportion of component E are likely to occur, component E must be added in such a quantity that, after all these reactions have ended, the required minimum quantity of component E is present in the polyure-



thane binder.

Any of the polyols described above and mixtures of two or more of the polyols mentioned may be used as the polyol component for the production of components C and D in the process according to the invention. The polyol components in particular mentioned in the present specification as particularly suitable for the production of component A are also preferably used in the process according to the invention.

The foregoing observations on component B apply similarly to the at least difunctional isocyanate to be used as component E, of which the molecular weight is lower than that of components C and D and of which the isocyanate groups have a higher reactivity than the isocyanate groups of component C.

In one preferred embodiment of the invention, another at least trifunctional isocyanate may be added as component H after the two stages already described. Suitable at least trifunctional isocyanates are the polyisocyanates containing at least three NCO groups described in the foregoing or the trimerization and polymerization products of the difunctional isocyanates mentioned above.

The polyurethane binder according to the invention and the polyurethane binders produced in accordance with the invention are distinguished in particular by the fact that they have an extremely low content of readily volatile monomers containing isocyanate groups which is less than 2% by weight or less than 1% by weight, less than 0.5% by weight and, more particularly, less than about 0.1% by weight. It is particularly emphasized in this connection that the process according to the invention does not require any separate process steps for removing readily volatile diisocyanate components.

Another advantage of the polyurethane binders produced by the process according to the invention is that they have a viscosity which lies in a very favorable range for processing. More particularly, the polyurethane



binders produced by the process according to the invention have a viscosity below 5000 mPas (as measured with a Brookfield RT DVII (Thermosell), spindle 27, 20 r.p.m., 50°C).

5 The polyurethane binders according to the invention are suitable for coating articles and more particularly for bonding articles either as such or in the form of solutions in organic solvents, for example in the solvents described in the foregoing.

Accordingly, the present invention also relates to the use of a polyurethane binder according to the invention or of a polyurethane binder  
10 produced by a process according to the invention in the production of adhesives, more particularly one-component and two-component adhesives, coatings, more particularly lacquers, emulsion paints and casting resins as well as moldings and for coating and, more particularly, bonding articles, more particularly for bonding films and for the production  
15 of laminated films.

The polyurethane binder according to the invention or the polyurethane binder produced by one of the processes according to the invention is used in particular for bonding plastics and, in one particularly preferred embodiment, for laminating plastic films, plastic films metallized with metals  
20 or with metal oxides and metal foils, more particularly aluminium foils.

The curing process, i.e. the crosslinking of the individual polyurethane binder molecules through the free isocyanate groups, may be carried out solely under the influence of atmospheric moisture, i.e. without any need to add hardeners. However, polyfunctional crosslinking agents, for  
25 example amines or, more particularly, polyfunctional alcohols, are preferably added as hardeners (two-component systems).

Film laminates made with the products produced in accordance with the invention are safe to heat-seal. This is attributable to the reduced percentage of migratable low molecular weight products in the polyurethane binders. A favorable processing temperature for the adhesives  
30





produced in accordance with the invention in heat-sealing process s is between about 30 and about 90°C.

The present invention also relates to an adhesive containing two components F and G,

5

- (i) a polyurethane binder containing isocyanate groups according to the invention or a polyurethane binder containing isocyanate groups produced by the process according to the invention being used as component F

10 and

- (j) a compound containing at least two functional groups reactive to the isocyanate groups of component F with a molecular weight of up to 2500 or a mixture of two or more such compounds being used as component G.

15

Accordingly, any of the polyurethane binders according to the invention as described in the foregoing may be used as component F.

A compound containing at least two functional groups reactive to the isocyanate groups of component F with a molecular weight of up to 2500 or  
20 a mixture of two or more such compounds is preferably used as component G. The at least two functional groups reactive to the isocyanate groups of component F may be selected in particular from amino groups, mercapto groups or OH groups. Compounds suitable for use in component G may contain amino groups, mercapto groups or OH groups either individually or  
25 in admixture.

The functionality of the compounds suitable for use in component G is generally at least about two. Component G preferably has a percentage of compounds with a higher functionality, for example with a functionality of three, four or more. The total (average) functionality of component G is for  
30 example about two (for example when only difunctional compounds are



used as component G) or more, for example about 2.1, 2.2, 2.5, 2.7 or 3. Component G may optionally have an even higher functionality, for example of about 4 or higher.

5       Component G preferably contains a polyol carrying at least two OH groups. Any of the polyols mentioned in the foregoing are suitable for use in component G providing they satisfy the limiting criterion of the upper molecular weight limit.

10       Component G is generally used in such a quantity that the ratio of isocyanate groups of component F to functional groups reactive with isocyanate groups of component F in component G is about 5:1 to about 1:1 and, more particularly, about 2:1 to about 1:1.

15       The adhesive according to the invention generally has a viscosity of about 250 to about 10,000 mPas and, more particularly, in the range from about 500 to about 8000 mPas or to about 5000 mPas (Brookfield RVT DVII, spindle 27, 20 r.p.m., 40°C).

      The adhesive according to the invention may optionally contain additives. The additives may make up as much as about 30% by weight of the adhesive as a whole.

20       Additives suitable for use in accordance with the present invention include, for example, plasticizers, stabilizers, antioxidants, dyes, photostabilizers and fillers.

25       Suitable plasticizers are, for example, plasticizers based on phthalic acid, more particularly dialkyl phthalates, phthalic acid esters esterified with a linear alkanol containing about 6 to about 12 carbon atoms representing preferred plasticizers. Dioctyl phthalate is particularly preferred.

30       Other suitable plasticizers are benzoate plasticizers, for example sucrose benzoate, diethylene glycol dibenzoate and/or diethylene glycol benzoate, in which about 50 to about 95% of all the hydroxyl groups have been esterified, phosphate plasticizers, for example t-butylphenyl diphenyl phosphate, polyethylene glycols and derivatives thereof, for example,



diphenyl ethers of poly(ethylene glycol), liquid resin derivatives, for example the methyl ester of hydrogenated resin, vegetable and animal oils, for example glycerol esters of fatty acids and polymerization products thereof.

5           Stabilizers or antioxidants suitable for use as additives in accordance with the invention include hindered phenols of high molecular weight ( $M_n$ ), polyhydric phenols and sulfur- and phosphorus-containing phenols. Phenols suitable for use as additives in accordance with the invention are, for example, 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-ditert.butyl-4-hydroxybenzyl)-benzene; pentaerythritol tetrakis-3-(3,5-ditert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate; n-octadecyl-3,5-ditert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate; 4,4-methylene-bis-(2,6-ditert.butylphenol); 4,4-thiobis-(6-tert.butyl-o-cresol); 2,6-ditert.butylphenol; 6-(4-hydroxyphenoxy)-2,4-bis-(n-octylthio)-1,3,5-triazine; di-n-octadecyl-3,5-ditert.butyl-4-hydroxybenzyl phosphonates; 2-(n-octylthio)-ethyl-3,5-ditert.butyl-4-hydroxybenzoate; and sorbitol  
10           hexa-[3-(3,5-ditert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate].

Suitable photostabilizers are, for example, those marketed under the name of Tinuvin® (manufacturer: Ciba Geigy).

Other additives may be incorporated in the adhesives according to  
20           the invention in order to vary certain properties. These other additives include, for example, dyes, such as titanium dioxide, fillers, such as talcum, clay and the like. The adhesives according to the invention may optionally contain small quantities of thermoplastic polymers or copolymers, for example ethylene/vinyl acetate (EVA), ethylene/acrylic acid, ethylene/methacrylate and ethylene/n-butyl acrylate copolymers which optionally provide  
25           the adhesive with additional flexibility, toughness and strength. It is also possible - and preferred in accordance with the invention - to add certain hydrophilic polymers, for example polyvinyl alcohol, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, polyvinyl methyl ether, polyethylene oxide,  
30           polyvinyl pyrrolidone, polyethyl oxazolines or starch or cellulose esters,



more particularly the acetates with a degree of substitution of less than 2.5, which increase the wettability of the adhesives.

The following Examples are intended to illustrate the invention without limiting it in any way.

5

### Examples

List of the abbreviations used:

- DPG = dipropylene glycol  
PPG = polypropylene glycol  
10 TDI = toluene diisocyanate (2,4-isomer)  
MDI = 4,4'-diphenyl methane diisocyanate  
PE = polyester based on isophthalic acid/adipic acid/diethylene glycol/dipropylene glycol  
NCO = isocyanate group content  
15 OHV = OH value  
M = molecular weight  
d = day  
VH = laminate adhesion  
SNH = sealing seam adhesion  
20 OPA = oriented polyamide  
PE<sub>KO88</sub> = LLDPE/LDPE blend, thickness: ca. 70 µm, manufacturer: Mildenerger und Willing

Examples 1 to 9 were carried out by the following method:

- 25 The polyol components of the first stage were introduced first and homogeneously mixed. The isocyanate was then added and the temperature of the reaction mixture was increased to 50°C. The temperature then rose considerably as a result of the exothermic reaction between isocyanate groups and OH groups and, after reaching 90°C, was  
30 kept at that level by cooling.





The components for the second stage were added to the reaction product of the first stage and the mixture was adjusted to a temperature of 85°C, followed by stirring for another hour.

In Example 9, the first and second stages were separately produced  
5 and the resulting products were subsequently mixed.

Examples 10, 11 and 12 were carried out with isophorone diisocyanate (IPDI) as the first isocyanate component.

The results are set out in Table 1 below.



**Tabl 1:**  
**Examples 1 to 12**

Example		1	2	3	4	5	6
	OHV	Equivalent weight					
<b>1st Stage</b>							
TDI		19.0	18.1	17.1	19.6	22.0	17.1
PPG		10	17	12	5	3	12
PPG		8	4	8	10	8	8
DPG		4	2	3	6	8	3
PE		0	0	0	0	0	0
OH:NCO ratio		0.555	0.556	0.588	0.588	0.588	0.588
Equivalents NCO		0.218	0.208	0.196	0.2250	0.253	0.196
Equivalents OH		0.121	0.115	0.116	0.1323	0.149	0.116
NCO:OH ratio		1.8	1.8	1.7	1.7	1.7	1.7
Final NCO content		9.9	9.4	8.5	9.6	10.7	8.5
Quantity 1st stage		41.0	41.1	40.1	40.6	41.0	40.1
<b>2nd Stage</b>							
MDI		38.8	38.3	39.7	38.6	37.1	38.2
PPG		10	10	10	10	10	10
PPG		10	10	10	10	10	15
DPG		0	0	0	0	0	0
PE		10	10	10	10	10	10
OH:NCO ratio 2nd stage		0.29	0.294	0.284	0.292	0.303	0.2535
Equivalents NCO 2nd stage		0.31	0.306	0.318	0.31	0.297	0.3053
Equivalents OH 2nd stage		0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.0774
NCO:OH addition ratio 2nd stage		3.44	3.40	3.53	3.43	3.29	3.94
NCO:OH addition ratio, total		2.50	2.50	2.50	2.40	2.30	2.60
Quantity, total		109.8	109.3	109.8	109.2	108.1	108.2
Final NCO		12.1	11.8	11.8	12.0	12.1	12.0
Viscos. 40°C:		9000	9300	5800	9370	14500	4190
Viscos. 50°C:		3300	3530	2220	3320	4660	1770
% NCO (1d)		11.80%			12%	12.1%	12.2%
MDI		17.00%		16.0%	/	17.1%	16.6%
TDI		0.10%	0.10%	/	0.08%	0.09%	0.1%



Tabl 1 continued

Example			7	8	9/1	9/2	9/3
					Stage 1	Stage 2	Mixing
					Separate	Separate	of the
					batch	batch	separate
							batches
		OHV	Equivalent weight				
<b>1st Stage</b>							
TDI			21.7	21.7	17.1		
PPG			13.5	13.5	12		
PPG			25.5	25.5	8		
DPG			0	0	3		
PE			26.645	26.645	0		
OH:NCO ratio			0.714	0.714	0.588		
Equivalents NCO			0.249	0.249	0.196		
Equivalents OH			0.178	0.178	0.116		
NCO:OH ratio			1.4	1.4	1.77		
Final NCO content			3.4	3.4	8.5		
Quantity 1st stage			87.3	87.3	40.1		
<b>2nd Stage</b>							
MDI			12.2	33.9		38.3	
PPG			0	0		5	
PPG			0	0		15	
DPG			0.575	0.575		0	
PE			0	0		10	
OH:NCO ratio 2nd stage			0.088	0.032			
Equivalents NCO 2nd stage			0.098	0.271		0.3058	
Equivalents OH 2nd stage			0.009	0.009		0.0774	
NCO:OH addition ratio 2nd stage				31.67		3.95	
NCO:OH addition ratio, total				2.79		3.95	
Quantity, total			100.1	121.8		68.2	
Final NCO			6.7	11.5		14.1	
Viscos. 40°C:		Viscos.	20000	3470	103000	1330	4600
Viscos. 50°C:		Viscos.	7200	1420	/	/	1770
% NCO (1d)			7.10%	11.10%	9.00%	14.10%	12.40%
MDI			/	/	/	28.00%	18%
TDI			/	/	0.80%	/	0.30%



Table 1 continued

Example			10	11	12
	OHV	Equivalent weight			
<b>1 Stage</b>					
IPDI			21.1	19.3	17.1
PPG 400	256	219	10.3	10.64	10.64
PPG 1000	113	497	19.5	7.09	7.09
DPG	836	67	0	2.66	2.66
PE 218	137	410	20.4	0	0
PE 231	110	510	0	0	0
Stanciere TL			0.01	0.075	0.075
Equivalents NCO			0.1905	0.1741	0.1537
Equivalents OH			0.1360	0.1024	0.1024
<b>Addition ratio X:1</b>			<b>1.4</b>	<b>1.7</b>	<b>1.5</b>
Final NCO			3.2	7.6	5.7
Quantity 1st stage			71.3	39.7	37.4
<b>2nd Stage</b>					
MDI			28.1	54.6	77.1
PPG 400			0	14.4	20.304
PPG 1000			0	15.2	21.432
DPG			0.45	0	0
PE 218			0	14.9	21.009
Equivalents NCO 2nd stage			0.2249	0.4371	0.6164
Equivalents OH 2nd stage			0.0067	0.1327	0.1871
NCO:OH addition ratio 2nd stage			33.56	3.29	3.30
<b>NCO:OH addition ratio, total</b>			<b>2.91</b>	<b>2.60</b>	<b>2.66</b>
Quantity, total			99.9	138.9	177.2
Final NCO			11.5	11.4	11.4
Viscos. 40°C			6000	4910	5600
Viscos. 50°C			2800	1960	2120
% NCO (24 h)			11.55%	12.20%	12.10%
MDI (batch)			22.70%	20.00%	20.00%
IPDI (batch)			<1%	<1%	<1%





Tabl 2:

Example			13
	OHV	Equivalent weight	
1st Stage			
TDI			15.7
PPG 400	265	212	9.9
PPG 1000	111	506	6.6
PPG 2000	55	1020	8.58
DPG	835	67	2.502
Equivalents NCO			0.1803
Equivalents OH			0.1054
Addition ratio X:1			1.71
Final NCO			7.3
Quantity 1st stage			43.3
2nd Stage			
MDI			31.9
PPG 400			4.104
PPG 1000			12.402
PE 218			8.208
Equivalents NCO 2nd stage			0.2552
Equivalents OH 2nd stage			0.0647
NCO:OH addition ratio 2nd stage			3.95
NCO:OH addition ratio, total			2.56
Quantity 1st + 2nd stage			99.9
Final NCO			11.2
3rd Stage			
Desmodur 3300			20
Equivalents NCO 3rd stage			0.1026
Quantity, total			119.9
Final NCO			12.9
Viscos. 40°C			4200 mPas
Color			clear, yellowish



Table 3: Evaluation of the lamination tests with a polyurethane binder according to Example 6.

Table 3

Laminate structure	Quantity applied g/m <sup>2</sup>	Web speed m/min	VH unprinted N/15 mm	SNH n/15 mm
OPA/ PE <sub>KO88</sub>	1.9	100	11.6 PE elongation	52.1 Internal laminate failure
OPA/ PE <sub>KO88</sub>	1.5	100	11.7 PE elongation	55.1 Laminate failure in edge of sealing seam
OPA/ PE <sub>KO88</sub>	1.1	100	11.1 PE elongation	55.4 Laminate failure in edge of sealing seam

5

Migration test:

The migrate content is determined as follows (see **Deutsche Lebensmittel Rundschau**, **87**, (1991), 280-281):

- 10 A weldable laminated film bag made with the adhesive according to the invention is filled with 3% acetic acid and stored for 2 h at 70°C. The contents of the bag are then diazotized, subjected to azo coupling with N-(1-naphthyl)-ethylenediamine and concentrated in a C<sub>18</sub> column. The concentration of azo dye is then photometrically determined. The results
- 15 are set out in Table 4 below.



**Tabl 4:**

Results of the migration tests

Migrates (after days)	Laminate
01.07.97 (4 days)	9.7 µg AHCL/100 ml
9.7 µg AHCL/100 ml 07.07.97 (10 days)	3.8 µg AHCL/100 ml
11.07.97 (14 days)	0.93 µg AHCL/100 ml
21.07.97 (24 days)	<0.2 µg AHCL/100 ml



**CLAIMS**

1. A polyurethane binder with a low content of readily volatile isocyanate-functional monomers at least containing components A and B, characterized in that

5

- (a) a polyurethane polymer containing at least two isocyanate groups or a mixture of two or more polyurethane prepolymers containing at least two isocyanate groups is present as component A, the polyurethane prepolymer containing two isocyanate groups or the mixture of two or more polyurethane prepolymers containing isocyanate groups containing at least two differently attached types of isocyanate groups of which at least one type has a lower reactivity to isocyanate-reactive groups than the other type(s), and
- (b) an at least difunctional isocyanate, of which the molecular weight is lower than the molecular weight of the polyurethane prepolymers present in component A and of which the isocyanate groups have a higher reactivity to isocyanate-reactive compounds than the type of isocyanate groups of relatively low reactivity present in component A, is present as component B.
2. A polyurethane binder as claimed in claim 1, characterized in that at least 5% by weight of component B, based on the polyurethane binder as a whole, are present.
3. A polyurethane binder as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the content of readily volatile monomers containing isocyanate groups is less than 1% by weight, the toluene diisocyanate content being less than 0.1% by weight.
4. A polyurethane binder as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that an at least trifunctional isocyanate is present as component H.
5. A polyurethane binder as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that component A is produced by an at least two-stage reaction in





which

- 5 (a) in a first stage, a polyurethane prepolymer is prepared from an at least difunctional isocyanate and at least a first polyol component, the NCO:OH ratio being smaller than 2 and free OH groups still being present in the polyurethane prepolymer,

and

- (b) in a second stage, another at least difunctional isocyanate is reacted with the polyurethane prepolymer from the first stage,

10

the isocyanate groups of the isocyanate added in the second stage having a higher reactivity to isocyanate-reactive compounds than at least the predominant percentage of the isocyanate groups present in the polyurethane prepolymer from the first stage.

- 15 6. A polyurethane binder as claimed in claim 5, characterized in that the other at least difunctional isocyanate is added in a molar excess, based on free OH groups of component A, the non-OH-reactive part of the other at least difunctional isocyanate representing component B.

7. A polyurethane binder as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that component A is produced by an at least two-stage reaction in which

20

- (c) in a first stage, a polyurethane prepolymer is prepared from an at least difunctional isocyanate and at least a first polyol component, the NCO:OH ratio being smaller than 2 and free OH groups still being present in the polyurethane prepolymer,

25

and

- (d) in a second stage, another at least difunctional isocyanate and another polyol component are reacted with the polyurethane prepolymer from the first stage,

30



the isocyanate groups of the isocyanate added in the second stage having a higher reactivity to isocyanate-reactive compounds than at least the predominant percentage of the isocyanate groups present in the polyurethane prepolymer from the first stage.

5 8. A polyurethane binder as claimed in claim 7, characterized in that the other at least difunctional isocyanate is added in a molar excess, based on free OH groups of component A and the other polyol component, the non-OH-reactive part of the other at least difunctional isocyanate representing component B.

10 9. A polyurethane binder as claimed in any of claims 5 to 8, characterized in that the OH:NCO ratio in the second stage is 0.1:1 to less than 1:1 and, more particularly, 0.2:1 to 0.6:1.

10. A polyurethane binder as claimed in any of claims 5 to 9, characterized in that the OH:NCO ratio in the first stage is less than 1:1 and more  
15 particularly 0.5:1 to 0.7:1.

11. An at least two-stage process for the production of a low-viscosity polyurethane binder containing isocyanate groups, characterized in that

(c) in a first stage, a polyurethane prepolymer is prepared from an at least  
20 difunctional isocyanate and at least one polyol component  
and

(d) in a second stage, another at least difunctional isocyanate or another at least difunctional isocyanate and another polyol component is/are reacted in the presence of the polyurethane prepolymer,  
25

the predominant percentage of the isocyanate groups present on completion of the first stage having a lower reactivity to isocyanate-reactive groups, more particularly to OH groups, than the isocyanate groups of the at least difunctional isocyanate added in the second stage and the  
30 OH:NCO ratio in the second stage being about 0.2 to about 0.6:1.



12. A process as claimed in claim 11, characterized in that the OH:NCO ratio in the first stag is less than 1:1 and more particularly 0.4:1 to 0.7:1.

13. A process as claimed in claim 11 or 12, characterized in that isophorone diisocyanate (IPDI), tetramethyl xylylene diisocyanate (TMXDI),  
5 hydrogenated diphenyl methane diisocyanate (MDI<sub>H12</sub>) or toluene diisocyanate (TDI) is used as the at least difunctional isocyanate in the first stage.

14. A process as claimed in any of claims 11 to 13, characterized in that diphenyl methane diisocyanate (MD) is used as the other at least  
10 difunctional isocyanate in the second stage.

15. A process for the production of a low-viscosity polyurethane binder containing isocyanate groups with a low content of readily volatile isocyanate-functional monomers by mixing three components C, D and E, characterized in that

15

(c) an isocyanate-functional polyurethane prepolymer obtainable by reacting a polyol component with an at least difunctional isocyanate is used as component C,

(d) another isocyanate-functional polyurethane prepolymer obtainable by  
20 reacting a polyol component with another at least difunctional isocyanate, of which the isocyanate groups have a higher reactivity to isocyanate-reactive groups than the isocyanate groups of component C, is used as component D

and

25 (g) another at least difunctional isocyanate, of which the molecular weight is lower than that of components C and D and of which the isocyanate groups have a higher reactivity to isocyanate-reactive groups than the isocyanate groups of component C, is used as component E,

30 the quantity of component E being gauged so that, on completion of mixing



and after all the reactions, if any, taking place between components C, D and E have ended, at least 5% by weight and more particularly at least 10% by weight of component E is present in the polyurethane binder.

16. A process as claimed in any of claims 11 to 15, characterized in that  
5 the polyurethane binder has a viscosity of less than 5000 mPas (as measured with a Brookfield RT DVII (Thermosell), spindle 27, 20 r.p.m., 50°C).

17. A process as claimed in any of claims 11 to 16, characterized in that  
10 an at least trifunctional isocyanate is added as component H in the third stage.

18. The use of the polyurethane binder claimed in any of claims 1 to 10  
or produced by the process claimed in any of claims 11 to 17 in the  
production of adhesives, more particularly one-component and two-  
component adhesives, coatings, more particularly lacquers, emulsion  
15 paints and casting resins as well as moldings and for coating and, in  
particular, bonding articles, more particularly for bonding films and for the  
production of film laminates.

19. An adhesive containing two components F and G,

20 (i) a polyurethane binder containing isocyanate groups according to any  
of claims 1 to 10 or a polyurethane binder containing isocyanate  
groups produced in accordance with any of claims 11 to 17 being used  
as component F

and

25 (j) a compound containing at least two functional groups reactive to the  
isocyanate groups of component F with a molecular weight of up to  
2500 or a mixture of two or more such compounds being used as  
component G.

30 20. An adhesive as claimed in claim 19, characterized in that a polyol





containing at least two OH groups is used as component G.

21. An adhesive as claimed in claim 19 or 20, characterized in that in that component G is used in such a quantity that the ratio of isocyanate groups of component F to functional groups reactive with isocyanate groups of component F is from 5:1 to 1:1 and more particularly from 2:1 to 1:1.

22. An adhesive as claimed in any of claims 19 to 21, characterized in that it has a viscosity of 500 to 8000 cps (Brookfield RVT DII, Spindle 27, 40°C).

